



Raquelly Saturnino de Almeida
Engenheira de Energia

Células Fotovoltaicas Orgânicas produzidas por *Electrospray*

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
(FCT/UNL)

Coorientador: Anabela Gonçalves Pronto,
Professora na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
(FCT/UNL)

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Nuno Filipe Silva Veríssimo Paulino - FCT/UNL

Arguente: Prof. Doutor Guilherme Manuel Morais Gaspar - FCUL

Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira - FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2019



Raquelly Saturnino de Almeida
Engenheira de Energia

Células Fotovoltaicas Orgânicas produzidas por *Electrospray*

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Isabel Maria das Mercês Ferreira,
Professora na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
(FCT/UNL)

Coorientador: Anabela Gonçalves Pronto,
Professora na Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
(FCT/UNL)

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Nuno Filipe Silva Veríssimo Paulino - FCT/UNL

Arguente: Prof. Doutor Guilherme Manuel Morais Gaspar - FCUL

Vogal: Prof. Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira - FCT/UNL

Setembro, 2019

Células solares fotovoltaicas orgânicas produzidas por *Electrospray*

Copyright © Raquelly Saturnino de Almeida, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação não poderia ser concluída se não houvesse a colaboração de diversas pessoas, de forma direta ou indireta.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por todas as minhas conquistas, e peço sempre a Ele sabedoria para enfrentar obstáculos e conquistar muito mais.

Aos meus pais, João Almeida e Mecejania Almeida, meus melhores amigos e minha fonte de força diária. Agradeço aos incentivos, orações, paciência, companheirismo e ajuda. Sem vocês nada disso seria possível.

A minha orientadora, professora Dra. Isabel Ferreira, pela sabedoria e todo conhecimento compartilhado, e sobretudo pela paciência, empenho, determinação e objetividade, aos quais foram essenciais para que essa dissertação fosse realizada.

A Patrícia Perdigão, minha principal colega de laboratório, pela incrível ajuda prestada, e por partilhar conhecimento, ao qual resultou essa dissertação.

Aos amigos que Portugal me presenteou, Kassiano Pereira, Helena Chaves, Inira Paim, Ricardo Carvalho e Marcelo De Boni. Meus companheiros de turma durante a realização do mestrado, e que acabaram se tornando amigos para a vida toda. Sou grata por compartilhar essa jornada com vocês, dividindo conhecimento, medo, incertezas, inseguranças e também muitos momentos felizes.

A Lilianne Oliveira, minha amiga de fé. A irmã que ganhei nestes últimos 2 anos, com quem dividi e vivi as experiências de uma vida nova em outro país. Obrigada por esses 7 anos de aprendizagem e companheirismo.

A Probanc Solar, a empresa que me deu muito apoio e estímulo para realizar este curso.

A minha família pelo grande incentivo. Em especial para a minha tia Hortência do Carmo que se esforçou a se manter sempre presente, com mensagens carinhosas e muita preocupação.

Por último, e não menos importante, agradeço a FCT, instituição que me acolheu e me ofereceu um curso fantástico. Parabéns ao professor Dr. Mário Ventim, pela coordenação deste curso e pela disponibilidade e ajuda, principalmente o que diz respeito aos estrangeiros.

A todos os envolvidos, eu agradeço eternamente.

***"A mente que se abre a uma nova ideia,
jamais voltará ao seu tamanho original."***

Albert Einstein

RESUMO

As células fotovoltaicas orgânicas (OPV, sigla em inglês) são dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica, composto por materiais semicondutores orgânicos, tornando esta fonte de energia uma das alternativas mais promissoras ao que diz respeito a energia limpa e renovável. A tecnologia fotovoltaica baseada neste parâmetro encontra-se em estágio avançado do ponto de vista de pesquisa e desenvolvimento, o que permitiu algumas empresas, em todo o mundo, iniciarem o processo produtivo em escala industrial. Nesta dissertação, o objectivo é analisar a deposição das camadas a partir da utilização de uma nova técnica para a produção destes dispositivos, denominada *Electrospray*. Para isso, foi utilizada a estrutura designada “estrutura sanduíche”, baseada o princípio da heterojunção, ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Al, ao qual é empregue em diversas bibliografias. O ITO - óxido de índio dopado com estanho – é um semicondutor degenerado de alta transparência no espectro visível e alta condutância elétrica. O PEDOT: PSS – Poli (3,4-etileno dióxido-tiofeno): poliestireno-sulfonado – foi introduzido como camada transportadora de buracos entre o ITO, um injetor de buracos, e o polímero ativo, uma mistura apropriada para a dissociação dos excitações gerados nas cadeias poliméricas. A estrutura é finalizada pelo contato metálico que é um injetor de elétrons. O enfoque foi analisar os principais parâmetros físicos e químicos da camada de PEDOT: PSS e da camada ativa, P3HT: PCBM – Poli (3-hexiltiofeno): [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil ester – separadamente, depositadas sob substrato de vidro com contactos metálicos de alumínio. Para tanto, foram investigados e adicionados alguns compostos a solução da camada ativa tendo em vista os benefícios acarretados, como Clorofórmio, Ácido acético e Acetonitrilo em diferentes proporções. Com base nisto foram analisadas o aspecto da deposição, a espessura e a condutividade elétrica alicerçado na variação das condições do equipamento em busca de melhores resultados. A partir dessa técnica é possível realizar a deposição de ambas as camadas, com valores de condutividade elétrica satisfatórios.

Palavras chaves: Dispositivos fotovoltaicos orgânicos; Electrospray; Heterojunção; P3HT:PCBM; PEDOT:PSS;

ABSTRACT

Organic photovoltaic cells (OPV) are devices that can convert solar energy into electrical energy, made up of organic semiconductor materials, making this energy source one of the most promising alternatives for clean and renewable energy. Photovoltaic technology based on this parameter is at an advanced stage from the research and development point of view, which has allowed some companies worldwide to start the production process on an industrial scale. In this dissertation, the objective is to analyze the deposition of the layers using a new technique for the production of these devices, called Electrospray. For this, we used the structure called "sandwich structure", based on the principle of heterojunction, ITO / PEDOT: PSS / P3HT: PCBM / Al, which is used in several bibliographies. ITO - tin-doped indium oxide - is a degenerate semiconductor with high visible spectrum and high electrical conductance. PEDOT: PSS - Poly (3,4-ethylene dioxide thiophene): polystyrene sulfonated - was introduced as a carrier layer of holes between the ITO, a hole injector, and the active polymer, an appropriate mixture for the dissociation of excitations. generated in the polymer chains. The structure is terminated by the metallic contact that is an electron injector. The focus was to analyze the main physical and chemical parameters of the PEDOT: PSS layer and the active layer, P3HT: PCBM - Poly (3-hexylthiophene): [6,6] phenyl-C61-butyric acid methyl ester - separately, deposited under glass substrate with aluminum metal contacts. To this end, some compounds were investigated and added to the active layer solution in view of the resulting benefits, such as Chloroform, Acetic Acid and Acetonitrile in different proportions. Based on this, the deposition aspect, the thickness and the electrical conductivity based on the variation of the equipment conditions were analyzed in search of better results. From this technique it is possible to perform the deposition of both layers, with satisfactory electrical conductivity values.

Keywords: Organic photovoltaic devices; Electrospray; Heterojunction; P3HT: PCBM; PEDOT: PSS;

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	15
1.1.1 DESCARBONIZAÇÃO DAS FONTES DE ENERGIA DE PORTUGAL	17
1.1.2 PNEC.....	19
1.1.3 ENERGIA SOLAR	21
1.1.4 RADIAÇÃO SOLAR EM PORTUGAL	25
1.1.5 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS	26
1.2 MOTIVAÇÃO	27
1.3 OBJETIVOS.....	28
1.3.1 OBJETIVO GERAL.....	28
1.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	28
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	29
2. ENQUANDRAMENTO TEÓRICO	30
2.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS	30
2.1.1 DEFINIÇÃO	30
2.1.2 PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO.....	30
2.1.3 CÉLULAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS	32
2.2 ELECTROSPRAY	32
2.2.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	32
2.3 ESTADO DA ARTE	33
2.3.1 ELECTROSPRAY.....	34
2.3.2 CAMADA ATIVA.....	35
2.3.3 PEDOT: PSS	36
3. METODOLOGIA.....	37
3.1 MATERIAIS	37
3.2 MÉTODOS.....	37
3.2.1 PRODUÇÃO DA PRIMEIRA CAMADA (ITO)	37
3.2.2 DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS DO OPV	38
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CÉLULA.....	41
3.2.4 MEDIDA DAS ESPESSURAS E DA AREA ATIVA	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 CAMADA ATIVA.....	46
4.1.1 ADIÇÃO DE ACETONITRILLO	46
4.1.2 ADIÇÃO DE ACIDO ACÉTICO	48
4.1.3 ADIÇÃO DE CLOROFÓRMIO.....	51
4.1.4 RESUMO DA INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES SOLVENTES TESTADOS	54
4.1.5 ADIÇÃO DE CLOROFÓRMIO E ACIDO ACÉTICO.....	54
4.1.6 RESUMO DA INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES SOLVENTES TESTADOS	64
4.2 CAMADA COLETORA DE BURACOS	64
4.2.1 GRAFENO	65
4.2.2 PEDOT: PSS	66

5. CONCLUSÕES	72
6. TRABALHOS FUTUROS	73
7. BIBLIOGRAFIA	74
ANEXO 1	78

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da Potência Instalada nos Centros Electroprodutores de Portugal Continental. ...	17
Figura 2. Balanço da Produção de Eletricidade de Portugal Continental (janeiro de 2019).....	18
Figura 3. Evolução das Emissões Específicas do Setor Elétrico Português.	19
Figura 4. Evolução da Quota global de Fontes de energias renováveis em Portugal.	21
Figura 5. Esquema sistema fotovoltaico <i>off grid</i>	22
Figura 6. Esquema sistema fotovoltaico <i>on grid</i>	23
Figura 7. Representação de uma célula monocristalina, a esquerda e uma célula policristalina, a direita.	24
Figura 8. Disponibilidade anual de radiação solar global (kWh/m ²).	25
Figura 9. Estrutura sanduíche de um dispositivo fotovoltaico composto por um polímero conjugado como camada fotossensível.	27
Figura 10. Esquematização de uma estrutura de LED, a esquerda, e de um OPV, a direita.	30
Figura 11. Coleta de luz e níveis de energia.	31
Figura 12. (a) A configuração da ES; (b) modo de jato-cónico em ES; e (c) o modo instável por causa da baixa condutividade elétrica.	33
Figura 13. ES experimental. Laboratório de Biomateriais. FCT/UNL. (A) Agulha com a solução; (B) Substrato localizado no alvo; (C) Arco em que é aplicado a tensão; (D) Ligação com o Peltier.	34
Figura 14. As características fotovoltaicas normalizadas em função do tempo de armazenamento para dispositivos de OPV fabricados por <i>Electrospraye spin coating</i> , que são armazenados (a) na <i>glovebox</i> , e (b) no ambiente.	35
Figura 15. Curva IV das células OPV; sem aquecimento (quadrado); com aquecimento (círculo); com aquecimento e campo elétrico externo (triângulo).	36
Figura 16. Substrato de vidro com contactos metálicos.	39
Figura 17. Peltier sem revestimento.	40
Figura 18. Substrato de vidro com mais contactos metálicos.	40
Figura 19. Simulador Solar - Laboratório de Nanotecnologia – FCT/UNL.....	41
Figura 20. Representação esquemática da curva característica IV de uma célula fotovoltaica.....	42
Figura 21. Curva IV típica de uma célula solar	43
Figura 22. Perfilômetro – Laboratório de Nanotecnologia – FCT/UNL	44
Figura 23. Medida do perfilômetro. (a) Ponta do perfilômetro percorrendo a superfície do filme. (b) Medição da diferença entre os dois pontos.....	45
Figura 24. Paquímetro digital.	45
Figura 25. Amostras de P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo submetida a diferentes aquecimentos.	46
Figura 26. Representação microscópica da deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acetonitrilo.	47
Figura 27. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica – Amostras com adição de Acetonitrilo.	48
Figura 28. Amostras de P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido acético submetida a diferentes aquecimentos.	49

Figura 29. Representação microscópica da deposição de P3HT: PCBM + 15% de Ácido acético	50
Figura 30. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica – Amostras com adição de Ácido acético.....	51
Figura 31. Amostras de P3HT: PCBM com adição de 15% de Clorofórmio submetida a diferentes aquecimentos.	52
Figura 32. Representação microscópica da deposição de P3HT: PCBM + 15% de Clorofórmio	53
Figura 33. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica – Amostras com adição de clorofórmio.	53
Figura 34. Amostra de P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio (50/50).....	55
Figura 35. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (50/50)	56
Figura 36. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (50/50).	56
Figura 37. Amostra de P3HT: PCBM com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (5/95)	58
Figura 38. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)	58
Figura 39. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (5/95).	59
Figura 40. Amostra de P3HT: PCBM com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (15/85)	60
Figura 41. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)	60
Figura 42. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (15/85).	61
Figura 43. Amostra de P3HT: PCBM com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (30/70)	62
Figura 44. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)	63
Figura 45. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (30/70).	63
Figura 46. Solução de Grafeno e Acetona depositada sobre vidro com ITO.	65
Figura 47. Curva IV – Grafeno	66
Figura 48. Amostras de PEDOT: PSS, com variação de tempo de deposição; (a) 5 min; (b) 10 min;.	67
Figura 49. Deposição de PEDOT com variação de tempo de deposição, em microscopia; (a) 5 min; (b) 10 min;.....	67
Figura 50. Curva IV – PEDOT: PSS, com variação no tempo de deposição e na tensão aplicada.	68
Figura 51. Deposição de PEDOT com variação de tempo de deposição e distância, em microscopia; (a) 5 min, 15 cm; (b) 10 min, 15 cm; (c) 5 min, 12cm; (d)10 min, 12 cm.	69
Figura 52. Curva IV – PEDOT: PSS, com variação no tempo de deposição e distância.	69
Figura 53. Deposição de PEDOT: PSS.....	71
Figura 54. Curva IV – Amostra PEDOT: PSS	71
Figura 55. Amostra 1 – P3HT:PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.....	78
Figura 56. Amostra 2 – P3HT:PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.....	78
Figura 57. Amostra 3 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.....	79
Figura 58. Amostra 4 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.....	79
Figura 59. Amostra 1 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.	79

Figura 60. Amostra 2 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.	80
Figura 61. Amostra 3 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.	80
Figura 62. Amostra 4 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.	80
Figura 63. Amostra 1 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.	81
Figura 64. Amostra 2 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.	81
Figura 65. Amostra 3 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.	81
Figura 66. Amostra 4 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.	82
Figura 67. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio	82
Figura 68. Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio	82
Figura 69. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio	83
Figura 70. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)	83
Figura 71 Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)	83
Figura 72. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)	84
Figura 73. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)	84
Figura 74. Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)	84
Figura 75. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)	85
Figura 76. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)	85
Figura 77. Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)	85
Figura 78. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)	86

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Trajetória indicativa e contributo para a meta vinculativa da União de pelo menos 32% de energia renovável em 2030.....	20
Tabela 2. Trajetória estimada para as Renováveis em Portugal para o horizonte de 2030.....	20
Tabela 3. Parâmetros característicos antes e depois do aquecimento.	35
Tabela 4. Caracterização dos materiais utilizados.....	37
Tabela 5. Condições de deposições das amostras com adição de 15% de Acetonitrilo.....	46
Tabela 6. Condutividade das amostras com Adição de Acetonitrilo.....	48
Tabela 7. Condições de deposições das amostras com adição de 15% de Ácido acético.....	48
Tabela 8. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético.	50
Tabela 9. Condições de deposições das amostras com adição de Clorofórmio.....	51
Tabela 10. Condutividade das amostras com adição de Clorofórmio.	53
Tabela 11. Resumo das condutividades da adição de diferentes compostos.	54
Tabela 12. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (50/50).....	55
Tabela 13. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético e Clorofórmio (50/50).	56
Tabela 14. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (5/95).....	57
Tabela 15. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético e Clorofórmio (5/95).....	59
Tabela 16. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (15/85).....	59
Tabela 17. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético e Clorofórmio (15/85).....	61
Tabela 18. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (30/70).....	62
Tabela 19. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético e Clorofórmio (30/70).....	63
Tabela 20. Resumo das condutividades da adição de diferentes compostos.	64
Tabela 21. Condições dos testes realizados.....	66
Tabela 22. Condutividade das amostras de PEDOT: PSS com variação no tempo de deposição e tensão aplicada.....	68
Tabela 23. Condições dos testes realizados.....	68
Tabela 24. Condutividade das amostras de PEDOT: PSS com variação no tempo de deposição e distância.....	70
Tabela 25. Condições de deposição do PEDOT: PSS.....	70
Tabela 26. Condutividade da amostra de PEDOT: PSS.....	71

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, define: “*«Energia proveniente de fontes renováveis»: a energia proveniente de fontes não fósseis renováveis, nomeadamente eólica, solar, aerotérmica, geotérmica, hidrotérmica e oceânica, hidráulica, de biomassa, de gases dos aterros, de gases das instalações de tratamento de águas residuais e biogases;*”.

Nos dias atuais, tendo em vista a escassez dos recursos naturais, o desenvolvimento por modelos direcionados a sustentabilidade tem se tornado cada vez mais relevante. No âmbito de geração de eletricidade, é improtelável que surjam novas propostas que visam, principalmente, a evitar a emissão de gases de efeito estufa (GEE) e que, por outro lado, reduzam o preço da energia elétrica no mercado de eletricidade, contribuindo para o aspecto social, ambiental e económico de todos os países.

Deve-se lembrar que para garantir o desenvolvimento sustentável é necessário estar de acordo com a sua definição estabelecida no relatório da Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) nos seguintes termos: “Desenvolvimento sustentável é o desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras em satisfazer suas próprias necessidades.”

Tendo em vista essa perspectiva, salienta-se o uso de fontes renováveis para a geração de energia elétrica, que são designadas como recursos naturais capacitados a se regenerarem em um curto período de tempo, o que permite classificá-las na categoria sustentável (APREN, 2018).

Existem diversas formas de se produzir energia através dessas fontes, algumas delas são:

- Hídrica

A produção de energia hídrica faz-se através de centrais hidroelétricas classificadas em dois tipos: armazenamento em albufeiras, em que as usinas apresentam uma diferença relativa de energia entre o nível a montante e o rio a jusante, o que faz com que essa energia seja capaz de movimentar as pás da turbina, que, por sua vez, auxiliam a rotação do eixo do gerador, produzindo eletricidade; e as usinas a fio da água, que aproveitam o fluxo natural do rio. As centrais hídricas de potência até 10 MW são consideradas pequenas centrais, e acima de 10 MW são consideradas grandes centrais (APREN, 2018).

- Solar

A produção de energia solar faz-se através da utilização de painéis solares fotovoltaicos, em que as células fotovoltaicas ao receberem a energia luminosa do Sol é capaz de transformar essa energia em energia elétrica. Ou a produção de energia solar também pode ser realizada através de painéis solares térmicos, em que se utiliza espelhos que concentram a luz do sol para aquecer um fluido, que se transforma em vapor e é capaz de rotacionar uma turbina, que, por sua vez, está acoplada a um gerador, produzindo eletricidade (APREN, 2018).

- Eólica

A produção de energia eólica faz-se através do vento, que é o movimento de massas de ar, provocado por um aquecimento diferenciado das zonas da atmosfera ou pela orografia do terreno. A força do vento ocasiona no deslocamento das pás do aerogerador, o que permite produzir energia elétrica. As usinas eólicas se instalam onde a velocidade do vento seja superior a 6m/s (APREN, 2018).

- Biomassa

A biomassa é matéria orgânica, seja em estado líquido, sólido ou gasoso, de origem vegetal ou animal, que quando queimada torna-se uma fonte de energia possível de ser utilizada em centrais térmicas a fim de produzir eletricidade.

A energia elétrica é produzida da mesma forma que as centrais convencionais, só que com a diferença do insumo que está sendo utilizado, o calor produzido é utilizado para deslocar as pás da turbina que está acoplada do gerador, produzindo energia elétrica (APREN, 2018).

- Geotérmica

A energia Geotérmica é a energia adquirida a partir do calor do interior da Terra, e pode ser utilizada em centrais térmicas para geração de energia, através do aquecimento da água, formando um vapor que causa o movimento de rotação das turbinas que é transmitido ao gerador. Um processo muito semelhante ao processo da Biomassa, diferenciando apenas a fonte (APREN, 2018).

Além de ser utilizada para a produção de eletricidade, a energia Geotérmica também é aproveitada para o aquecimento ou arrefecimento de edifícios, como fonte de calor para estufas ou bombas de calor, para termas ou indústria (APREN, 2018).

- Ondas

A energia provinda dos oceanos ainda encontra-se em fase de desenvolvimento, em busca de melhores rendimentos e resistência as condições marítimas devido a deterioração das matérias pela exposição à água salgada do mar (APREN, 2018).

Plantas pilotos já foram instaladas em diversas zonas do planeta com algumas tecnologias diferentes associadas que aproveitam do movimento das ondas para mover pás de uma turbina associada a um gerador (APREN, 2018).

1.1.1 DESCARBONIZAÇÃO DAS FONTES DE ENERGIA DE PORTUGAL

As fontes renováveis de energia são consideradas como principal potencial alternativo as fontes tradicionais devido, principalmente, a redução da emissão dos gases poluidores que acabam por contribuir ao efeito estufa.

Nos últimos anos, o parque eletroprodutor de Portugal tem sofrido mudanças drásticas das fontes que são utilizadas para a produção de energia que abastece o país. Na Figura 1 pode-se perceber que a partir de 2005 há um crescimento considerável da potência instalada referente as energias renováveis, efetivamente associado com o progresso de energia eólica. E ainda, pode-se perceber que a partir de 2011 a instalação de usinas que utilizam insumos fósseis vem decrescendo consideravelmente.

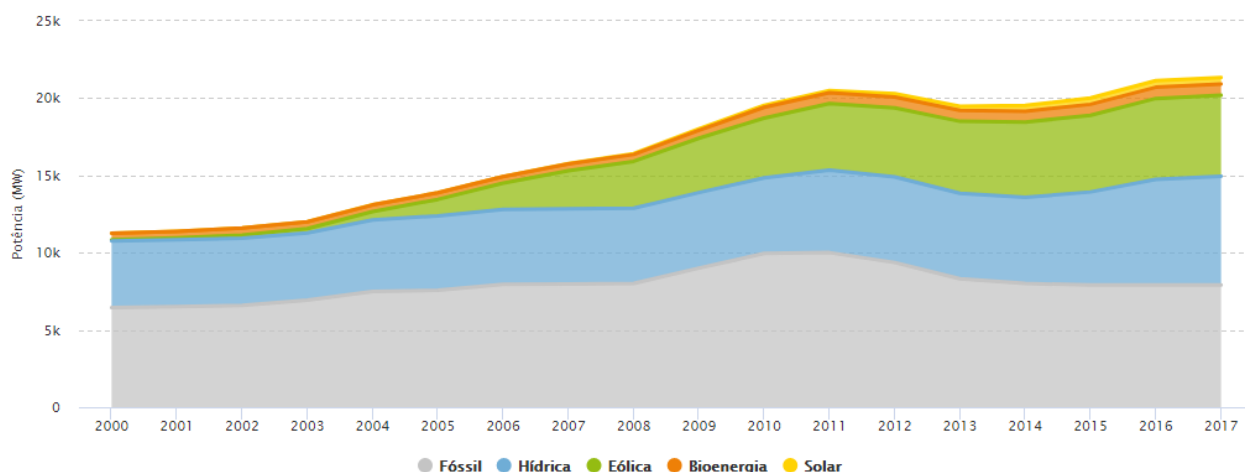


Figura 1. Evolução da Potência Instalada nos Centros Electroprodutores de Portugal Continental.
Fonte: APREN – Associação de Energias Renováveis, 2018.

De um lado, a procura pela descarbonização da economia e a queda vertiginosa dos custos de energia solar e eólica tem levado ao aumento expressivo na matriz de fontes renováveis intermitentes. Do outro, há expectativa quanto ao aumento da demanda por energia elétrica devido ao crescimento demográfico esperado até 2035 e a eletrificação do setor de transporte. Por último, o modelo tradicional de geração centralizada de eletricidade transportada por longas distâncias até os centros de consumo e comercializada unilateralmente por distribuidoras em regime de monopólio está rapidamente cedendo espaço a geração distribuída e a figura do pro-sumidor.

De acordo com os dados divulgados pela Associação de Energias Renováveis (APREN), o ano de 2019 iniciou com uma participação renovável de 54,4% para a produção de eletricidade, o que corresponde a 2 619 GWh, sendo o total de 4 815 GWh. Quando comparado aos mesmos valores para o período em 2018, nota-se um aumento de 11,9% de inclusão de energias renováveis ao *mix* existente

para a produção de eletricidade, que era de 47,7%. Entretanto, as fontes não-renováveis, ou fósseis, continuam a ser uma base significativa para a produção. No mês de janeiro de 2019 foram produzidos 2 196 GWh a partir dessa fonte, o que corresponde a 45,6% do total, com forte atuação do carvão.

Tendo em vista as tecnologias renováveis, as fontes a partir do vento e da água asseguraram grande parte da produção, representando 29,4% (1 418 GWh) e 18,9% (911 GWh) respectivamente. Os valores referentes às hídricas, se comparado com outros anos, demonstram um aumento significativo, porém ainda encontra-se pouco expresso comparado à sua capacidade, o que mostra a vulnerabilidade da fonte. Na Figura 2 é possível avaliar o balanço de produção de eletricidade em Portugal Continental no período referido pelas fontes que constituem o parque eletroprodutor.

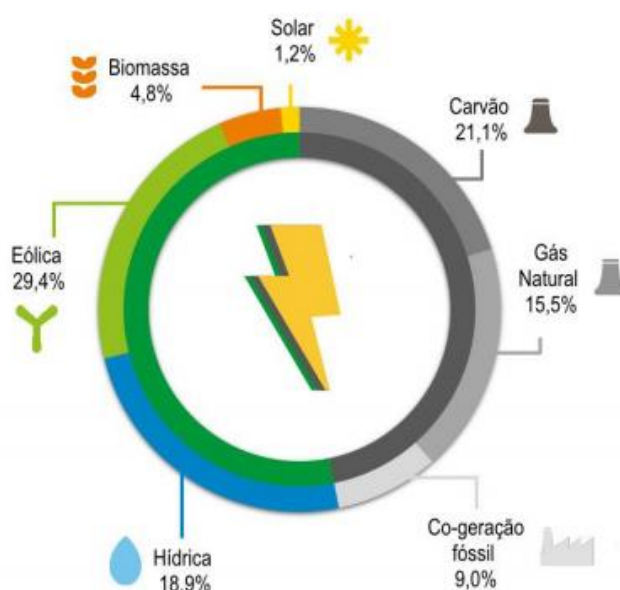


Figura 2. Balanço da Produção de Eletricidade de Portugal Continental (janeiro de 2019).
Fonte: APREN – Associação de Energias Renováveis, 2019.

Ainda de acordo com dados do APREN, a inserção de fontes renováveis para a produção de energia tem reduzido as emissões específicas no setor, principalmente após 2005, cifrando o valor de 2017 nos 360 kg/MWh. Para os próximos anos aposta-se em um decaimento ainda maior visto que há um maior desenvolvimento para a inserção de geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis, conforme pode ser analisado na Figura 3.

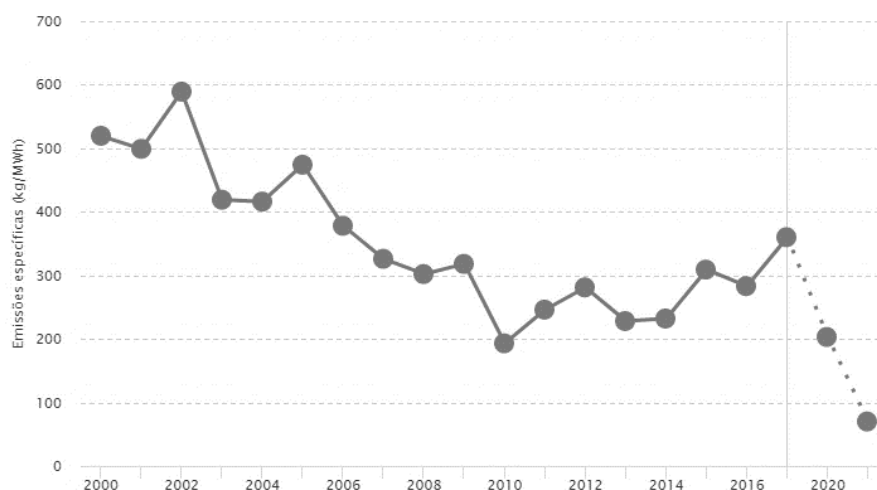


Figura 3. Evolução das Emissões Específicas do Setor Elétrico Português.
Fonte: APREN – Associação de Energias Renováveis, 2017.

1.1.2 PNEC

O Plano Nacional Integrado de Energia e Clima 2021-2030 (PNEC 2030) Portugal é o principal instrumento de política energética e climática para a próxima década. O documento faz uma caracterização do cenário já existente no país abrangendo cinco dimensões do Regulamento: descarbonização, eficiência energética, segurança do abastecimento, mercado interno de energia e investigação, inovação e competitividade.

Este documento está interligado e articulado com o Roteiro para Neutralidade Carbónica de 2050 (RNC 2050) e com o Plano Nacional de Investimentos 2030 (PNI 2030), em busca de melhores estratégias para desenvolvimento do setor energético alinhado com economia e sustentabilidade, enquadrando-se nas obrigações decorrentes do Regulamento (UE) 2018/1999 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de dezembro de 2018, relativo à Governação da União de Energia e da Ação Climática.

Em articulação com o RNC 2050, o PNEC garante coerência entre políticas nas áreas de energia e clima para atingir os objetivos no horizonte de 2030, que são (PNEC, 2018):

- Objetivos nacionais para a emissões de gases de efeito estufa, energias renováveis, eficiência energética e interligações;
- Previsão de estratégias de longo prazo para a redução de emissões;
- Substituir os planos nacionais (PNAER, PNAEE, PNAC).

Em relação aos objetivos relativos a energia de fontes renováveis, principal foco dessa dissertação, apesar de estar correlacionada directamente com os outros objetivos do PNEC, a União tem uma meta de contributo vinculativo de pelo menos 32% de energia renovável em 2030, em termos

da quota de energia de fontes renováveis no consumo final de energia em 2030, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Trajetória indicativa e contributo para a meta vinculativa da União de pelo menos 32% de energia renovável em 2030.

	2020	2022	2025	2027	2030
% Renováveis	31%	33-34%	37-38%	40/41%	47%

Fonte: PNEC 2021-2030, 2018.

Para Portugal as metas estabelecidas para o horizonte de 2030 são ambiciosas e podem ser analisadas na Tabela 2, mas que irão contribuir com o desenvolvimento, alterar a base energética do país, e que são possíveis, já que o avanço até 2016 foi superior a trajetória indicativa do PNAER, conforme é possível ver Figura 4.

Tabela 2. Trajetória estimada para as Renováveis em Portugal para o horizonte de 2030

		2020	2025	2030
Eletricidade	Consumo final bruto de energia (Mtep)	4,6	5,3	6,1
	% de renováveis	68%	76%	80%
Aquecimento e arrefecimento	Consumo final bruto de energia (Mtep)	5,2	4,9	4,6
	% de renováveis	34%	36%	38%
Transportes	Consumo final bruto de energia (Mtep)	5,4	5,0	4,6
	% de renováveis	8%	13%	20%
Total	Consumo final bruto de energia (Mtep)	17,1	17,0	16,8
	% de renováveis	31%	37-38%	47%

Fonte: PNEC 2021-2030, 2018.

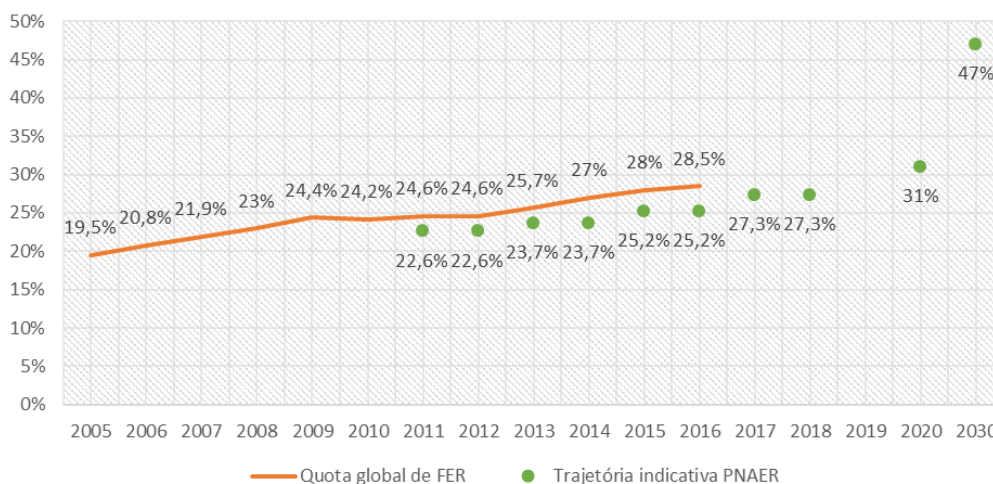


Figura 4. Evolução da Quota global de Fontes de energias renováveis em Portugal.
Fonte: Adaptado, PNEC 2021-2030, 2018.

1.1.3 ENERGIA SOLAR

O Sol é uma fonte energia considerada como limpa, renovável e inesgotável. Trata-se de uma fonte vital para a existência de vida no planeta Terra, e sua utilização é considerada auspiciosa para a produção de energia no futuro, já que para esse fim não há emissão de poluentes, se for desconsiderado o processo de fabrico dos equipamentos necessários.

O aproveitamento da energia solar pode ser através do calor ou através da luz. Para o primeiro denomina-se como energia solar térmica, em que seu aproveitamento pode ser feito por meio de coletores solares.

Os coletores, classificados como concentradores e planos, conseguem absorver esse calor e aquecer um fluido (líquido ou gasoso), em função de dispositivos que concentrem a radiação solar, o que melhora o seu aproveitamento. O fluido pode ser mantido, através de reservatórios isolados termicamente, para ser usado posteriormente. Os coletores concentradores estão correlacionados a temperaturas acima de 100 °C, sendo capaz de atingir até 400 °C para que o fluido seja capaz de acionar as turbinas a vapor, que por sua vez acionarão o gerador, que irá gerar eletricidade. Já os coletores planos são empregados, principalmente, para usos residenciais e comerciais, em baixa temperatura (em torno de 60 °C) para utilização em chuveiros, piscinas, limpeza, entre outros (Neosolar, 2019).

A principal vantagem desse sistema é que ele pode ser utilizado fora do horário da incidência solar, se forem devidamente acoplados a sistemas de armazenamento de energia por um curto período de tempo, porém viável, acarretando em uma maior flexibilidade na gestão de energia elétrica, comparado ao sistema fotovoltaico, que será discutido posteriormente. Além da sua eficiência de conversão de energia, que também é mais alta.

Os sistemas de geração de energia através da luz são denominados sistemas fotovoltaicos, em que a energia é obtida diretamente pela conversão da luz solar em eletricidade, através do efeito

fotovoltaico. Tais sistemas podem ser subdivididos em duas classes: sistemas ligados à rede e em sistemas autônomos. Basicamente, a diferença entre eles é a forma de conexão, os sistemas autônomos são projetados para serem independentes da utilização da rede de fornecimento de energia elétrica, na qual algumas vezes pode nem existir, e consumir a energia no local da geração. A energia que excede é armazenada em baterias para ser utilizada em horários ao qual não a radiação solar para a produção.

Na Figura 5 há a representação de um esquema de sistema autônomo, ou *off-grid*. Ele é formado por quatro componentes básicas:

1. Painéis fotovoltaicos: Responsável pela conversão de energia solar em eletricidade. Podem ser compostos por um ou mais painéis, dependendo da necessidade de cada local.

2. Controladores de carga: Instalados antes das baterias, funcionam como válvulas para o sistema, porque servem para evitar sobrecargas ou descargas exageradas, o que auxiliam na vida útil e no desempenho das baterias.

3. Baterias: Armazenamento de energia.

4. Inversores: Responsáveis pela conversão de corrente contínua (CC) em corrente alternada (AC), para a possibilidade de utilização nos equipamentos elétricos e eletrônicos.



Figura 5. Esquema sistema fotovoltaico *off grid*.

Fonte: Neosolar, 2019.

Enquanto isso, os sistemas conectados a rede, ou *on-grid*, são compostos apenas por dois elementos, os painéis solares e o inversor, já que quando conectados a rede não necessitam de armazenamento de energia, conforme demonstrado na Figura 6.

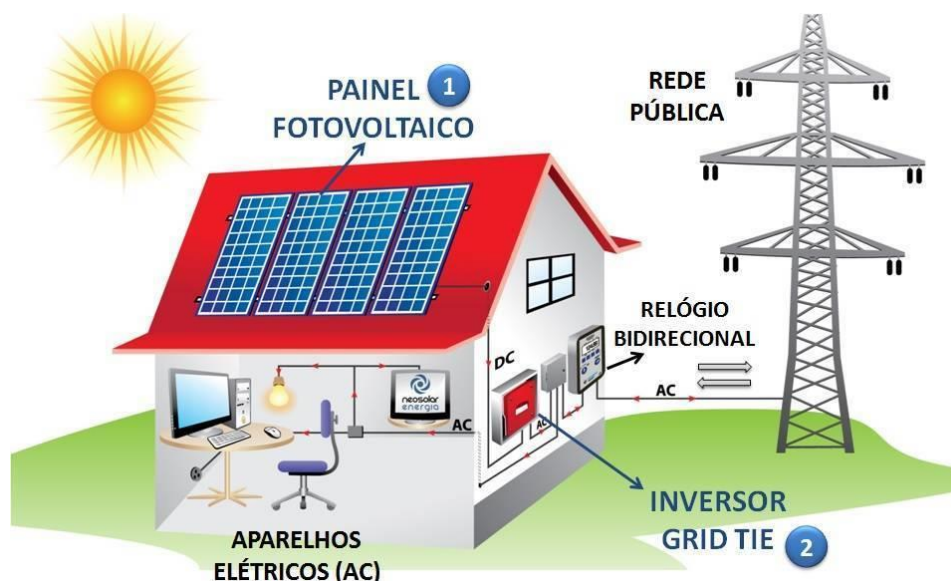


Figura 6. Esquema sistema fotovoltaico *on grid*.
Fonte: Neosolar, 2019.

Além da tecnologia de aproveitamento térmico ou elétrico, dentro do setor fotovoltaico existem outras diversas tecnologias que podem ser classificadas em: células de primeira geração, células de segunda geração e células de terceira geração. Sendo o último principal foco desta tese.

1.1.3.1 CÉLULAS DE PRIMEIRA GERAÇÃO

A primeira geração de células solares, considerada inorgânicas, é a que ainda hoje domina o mercado. As células são compostas por silício cristalino, e compõe cerca de 90% dos fotogeradores que são produzidos, projetados e instalados atualmente. Dentro dessa categoria tem-se silício policristalino e monocristalino, que se diferenciam pela estrutura do cristal, sendo o último o mais utilizado para aplicações de média e elevada potência, apresentando eficiências entre 15% e 21% (Sunflower Renewable energy, 2019).

O silício policristalino apresenta valores de mercado inferiores ao silício monocristalino devido a ter um processo de fabricação de células menos puro e demorado, porém, por sua vez, o seu desempenho é menor. A eficiência encontra-se entre 12% e 15% (Sunflower Renewable energy, 2019). A Figura 7 representa as duas estruturas, sendo a da esquerda a monocristalina e da direita a policristalina.

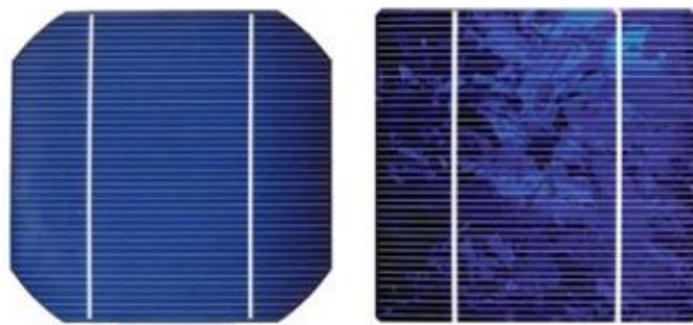


Figura 7. Representação de uma célula monocristalina, a esquerda e uma célula policristalina, a direita.
Fonte: Sunflower Renewable energy, 2019.

1.1.3.2 CÉLULAS DE SEGUNDA GERAÇÃO

As células de segunda geração, também conhecidas como filme fino, são aquelas em que são aplicadas a tecnologia de películas finas e semicondutoras sobre substratos de vidro, ou até mesmo substratos flexíveis. Em sua composição são utilizados materiais amorfos, como silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), o telureto de cádmio (CdTe) e o cobre-indio-gálio-selênio (CIS), entre outros. O seu rendimento de conversão de energia encontra-se entre 12% a 16%, e o seu tempo de vida é de aproximadamente 20 anos (Matsumoto, 2013).

Este tipo de célula apresenta algumas vantagens e desvantagens, entre elas, quando comparadas a células de primeira geração apresentam menor eficiência de conversão e a sua degradação é muito mais rápida. Em contrapartida, as células de segunda geração são mais facilmente dopadas, e durante o seu processo de fabricação consomem menos energia, é um processo mais simples e ainda há possibilidade de serem flexíveis (Chittick, Alexander e Sterling, 1969).

1.1.3.3 CÉLULAS DE TERCEIRA GERAÇÃO

A célula de terceira geração compreende a nanotecnologia utilizada para formação de finas películas sobre substratos flexíveis, baseada em compostos orgânicos. Elas podem ser divididas em três grupos:

- heterojunção bulk (distribuída) que utiliza compostos orgânicos (ligações de carbono) e fulerenos ou TiO_2 ;
- sensibilizadas por corante;
- Multijunção.

As células de primeira e segunda geração são limitadas quanto a sua eficiência, teoricamente a sua eficiência máxima possível é de 31% de acordo com o modelo de Schokley-Queisser (Shockley E Queisser, 1961). Neste cenário, a terceira geração de células fotovoltaicas seria a mais promissora das células, porque avaliando o princípio de funcionamento da célula, bem como o uso dos materiais,

o processo de desenvolvimento, as multijunções, entre outros componentes, a sua eficiência teórica pode chegar até 70% (Marques, 2014).

1.1.4 RADIAÇÃO SOLAR EM PORTUGAL

Para o bom aproveitamento da energia solar fotovoltaica alguns fatores são importantes e específicos de cada região do planeta. A intensidade de radiação solar é uma delas, porque apenas uma parte da quantidade de radiação emitida pelo Sol atinge a superfície terrestre e esta está diretamente correlacionada com a distância entre o Sol e a Terra, a época do ano e a zona do planeta.

Em boas condições climáticas, a Terra recebe um nível de irradiação de 1 000 W/m² ao meio-dia, independentemente da localização. Ao verificar a quantidade de radiação que incide durante um período de tempo obtém-se a irradiação global, expressa geralmente em kWh/m². Na Figura 8 é possível perceber valores típicos para uma média anual em Portugal.

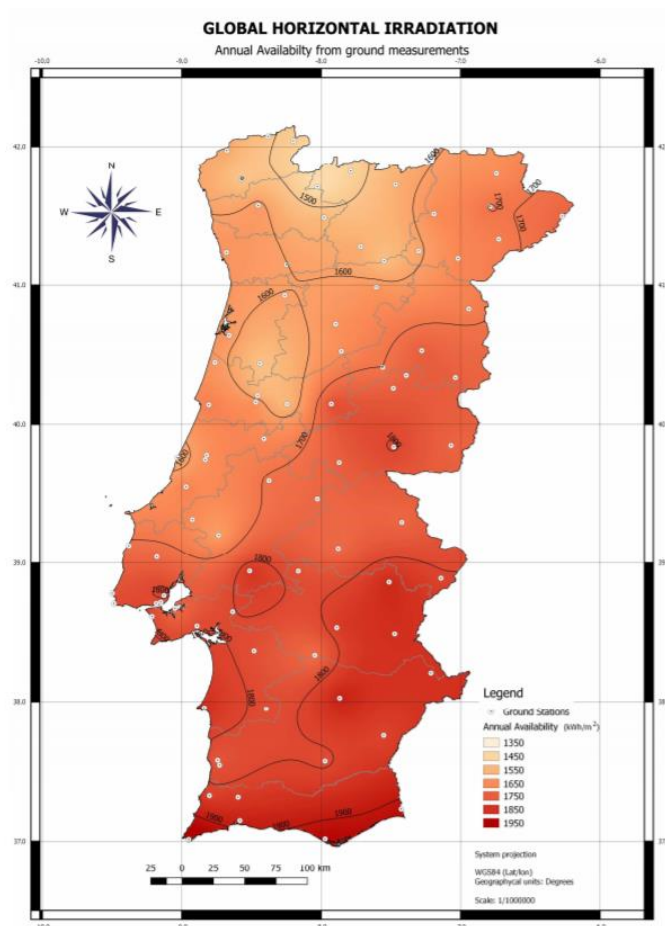


Figura 8. Disponibilidade anual de radiação solar global (kWh/m²).

Fonte: Instituto Português de Energia Solar (IPES), 2019.

Os valores de radiação solar global são superiores na região Sul de Portugal, entre 1 750 kWh/m² e 1 950 kWh/m² (para regiões do extremo Sul), devido a localização geográfica que se aproxima

a linha do Equador. O número de horas de Sol nessa região é elevado, ideal para o aproveitamento da energia solar.

1.1.5 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV, sigla em inglês – *Organic Photovoltaic*) tem provocado uma atenção especial no setor de pesquisa e desenvolvimento nas últimas décadas, visto os benefícios que podem ser alcançados, principalmente referente a diminuição do custo de fabricação da conversão de energia solar, o que com o aumento da sua eficiência, torna-se uma das fontes mais adequada para a geração de energia (Cabral, 2016).

O OPV é um tipo de célula solar constituída por polímeros, que usa a eletrônica orgânica para absorção de luz e transporte de carga na produção de eletricidade pelo efeito fotovoltaico. Este dispositivo apresenta diversas características positivas, podendo cobrir desde grandes estruturas até pequenos objetos o que facilita e possibilita a gerar energia em qualquer área que receba a luz solar (Cabral, 2016).

Dentre as características associadas, podem-se destacar (CSEM Brasil, 2015):

- Flexibilidade - A impressão, na maioria das vezes, é feita em substrato de plástico e com finas camadas.
- Baixa dependência do grau de inclinação - A estrutura do OPV faz com que os painéis possam gerar energia elétrica mesmo sem a incidência do sol à 90°. Isso permite que os tais painéis sejam usados na vertical.
- Leveza - São produzidos utilizando polímeros em substrato de plástico – pesa menos de 0,5 kg/m².
- Resistência a impacto - Por não usar proteção de vidro, possui resistência a impactos, principalmente efeitos naturais.
- Transparência - Garante geração de energia e o aproveitamento da luz natural, consequentemente economia de energia elétrica.
- Diversidade de cores - Permite adequação do sistema OPV ao *design* da aplicação.
- Baixa pegada de carbono - *Payback* energético de aproximadamente dois meses, sendo assim uma alternativa com menor pegada de carbono.

Para a fabricação de uma célula fotovoltaica orgânica estão sendo desenvolvidos projetos que visam a maximizar a eficiência de conversão de energia, alcançando valores de registro certificado publicado em torno de 12% (NREL, 2015).

Atualmente a técnica mais utilizada para a produção é denominada R2R (sigla em inglês, *roll-to-roll*, rolo-a-rolo) que consiste na impressão das camadas em um substrato, utilizando baixas temperaturas com baixo consumo energético. A impressão é feita a partir da deposição de tinta polimérica, um método adaptado de processos utilizados na indústria têxtil e gráfica (SUNEW, 2016).

A Figura 9 demonstra um exemplo da configuração de uma célula fotovoltaica orgânica, sendo construída por quatro camadas, tendo um condutor polimérico, também conhecido como camada ativa, entre camadas de elétrodos com diferentes funções, depositada em um substrato de vidro.

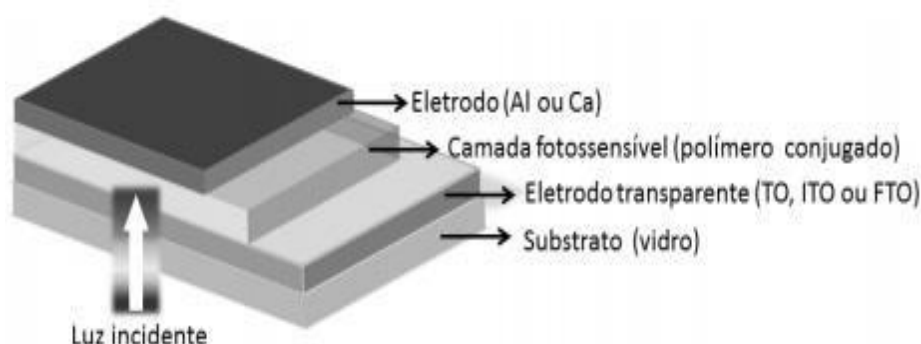


Figura 9. Estrutura sanduíche de um dispositivo fotovoltaico composto por um polímero conjugado como camada fotossensível.

Fonte: YAMAMOTO, 2014.

1.2 MOTIVAÇÃO

O acesso à energia é um dos principais elementos correlacionados ao desenvolvimento de qualquer sociedade que se encontre em uma era ativa de modernização, em busca de desenvolvimento em diversos setores da atualidade (Baptista, 2014). Entretanto, este acesso, maioritariamente, é realizado a partir da utilização de recursos fósseis que possuem diversas desvantagens, inclusive que são danosos ao meio ambiente, justificados por uma possível maior eficiência e/ou redução de custos, mas que ocasiona a elevada emissão de gases de efeito estufa para a atmosfera, que tem como consequência o aquecimento global.

Tendo em vista este cenário, as buscas por novas fontes de energia estão intensas. A preocupação com a sustentabilidade tornou-se fundamental a fim de diminuir a degradação do meio ambiente e a procura pelo desenvolvimento de forma sustentável, ou seja, atender as necessidades do presente sem comprometer as necessidades das futuras gerações.

As fontes de energias renováveis podem tratar-se de uma possível solução a curto, médio e longo prazo, principalmente quando alinhadas a pesquisa e o desenvolvimento científico, em busca da melhor solução que atenda as necessidades da humanidade e da natureza (Shayani et al., 2006).

A energia solar fotovoltaica, por sua vez, utiliza uma dessas fontes de energia que traz consigo diversos benefícios, do ponto de vista técnico e ambiental, que foram a principal razão para a motivação desta tese, visto que o seu desenvolvimento é preciso e necessário.

Esta tecnologia depende de uma fonte inesgotável e renovável que é o Sol. A quantidade de energia que o sol fornece todos os dias à Terra é suficiente para alimentar toda demanda energética diária do planeta diversas vezes (Hagfeldt et al, 2010). A superfície da Terra recebe cerca de 3×10^{24} joules por ano, ou seja, $9,5 \times 10^4$ TW (*Terawatts*) de energia solar, cerca de 10.000 vezes a mais do que toda população terrestre consome (Grätzel, 2001). Considerando que no ano 2000 o consumo global de energia foi de 13 TW e a estimativa para 2050 é de 30 TW, a energia enviada pelo sol está sobrando excessivamente (Service, 2005).

Além disso, associado a inovação e capacidade de redução de efeitos prejudiciais a natureza, principalmente ao que diz respeito a produção de um módulo fotovoltaico, optou-se pela tecnologia de terceira geração, ao qual se trata das células fotovoltaicas orgânicas, ou seja, baseadas em estruturas de carbono, como uma alternativa de abaixar os custos da conversão de energia solar.

Dentro da ampla abordagem, e ainda poucos conhecimentos efetivos sobre a tecnologia, já que se encontra em fase de investigação científica, o estímulo será de reconhecer uma técnica desenvolvida por alguns autores em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento, e reproduzi-la no Centro de Investigação de Materiais, no Departamento do Ciências dos Materiais, pertencente a Faculdade de Ciências e Tecnologia, da Universidade Nova de Lisboa.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GERAL

Considerando a demanda energética atual do planeta e focando ao princípio da sustentabilidade, o principal objetivo desta tese é analisar as camadas necessárias para a produção de uma célula fotovoltaica orgânica funcional baseada em uma técnica específica, denominada *Electrospray*.

A constituição da célula será analisada, a partir da revisão da literatura, com a intenção de apurar e aprimorar os conhecimentos das metodologias e métodos adequados e verificando o impacto na condutividade da célula, através da variação de parâmetros físicos e químicos.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Os objetivos específicos são:

- Investigar o funcionamento da célula fotovoltaica orgânica, baseada na sua estrutura convencional;
- Investigar o funcionamento da técnica abordada;

- Otimizar parâmetros físicos;
- Usar materiais adicionais na camada ativa da célula;
- Realizar a caracterização das camadas da célula;
- Comparar os resultados obtidos com os previstos na revisão da literatura;

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A atual dissertação é composta por 5 capítulos. O primeiro capítulo, referente a introdução, faz uma constituição panorâmica dos assuntos abordados na tese, desde a visão sobre energias renováveis até o tema especificamente, células fotovoltaicas orgânicas. Também é expressado a motivação para realizar a tese, além dos objetivos pretendidos.

No segundo capítulo é realizado o enquadramento teórico do assunto abordado na dissertação, compreendido pelas células fotovoltaicas e a utilização da técnica abordada, o *Electrospray*, em que se é apresentado o princípio de funcionamento de ambos.

No terceiro capítulo é descrito a metodologia empregue para realizar os experimentos, apresentado, primeiramente, pelos determinados materiais a serem utilizados seguido pelos métodos incorporados para a sua realização.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussões dos experimentos realizados, em que todos são descritos passo-a-passo e assim demonstrado seus resultados através de parâmetros físicos e químicos para as duas principais camadas analisadas.

Ao final, no quinto capítulo são relatadas as principais conclusões do trabalho realizado. Referindo se houve sucesso na deposição das camadas através da técnica abordada e fazendo ligação com algumas referências adotadas ao longo da dissertação. Seguido pelo sexto capítulo que deixa algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. ENQUANDRAMENTO TEÓRICO

2.1 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

2.1.1 DEFINIÇÃO

Os Filmes Fotovoltaicos Orgânicos são considerados pertencentes a terceira geração de células solares, capazes de gerar energia elétrica a partir da luz do Sol, através do efeito fotovoltaico, sendo composta por materiais poliméricos (SUNEW, 2019).

De acordo com alguns estudos realizados, cada metro quadrado de OPV evita a emissão de 120 kg de CO₂ (gás carbônico) por ano, sendo considerada a alternativa mais “verde” para a geração de energia em todos os lugares (SUNEW, 2019).

2.1.2 PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO

As células solares são estruturadas em camadas planas, no qual a camada que absorve a luz solar está posicionada entre outras duas camadas diferentes, denominados elétrodos. Um desses elétrodos é (semi) transparentes, geralmente compostos por ITO (sigla em inglês, Óxido de índio dopado com estanho). Enquanto o outro elétrodo é composto por materiais que apresentam boa condutividade elétrica, como por exemplo, o alumínio, que é um material utilizado na maioria das células produzidas (Spanggaard e Krebs, 2004).

Basicamente, o princípio de funcionamento uma célula fotovoltaica orgânica baseia-se na captura de fótons (luz) e na sua conversão em elétrons disponíveis nos terminais da célula como exemplificado na Figura 10, a luz passa pelo vidro e em seguida pelo ITO, camada transparente, a absorção do fóton é realizada na camada ativa, no qual se encontra o material orgânico, há formação e dissociação dos excitações e assim a carga é coletada pelo contactos metálicos gerando uma corrente (Spanggaard e Krebs, 2004).

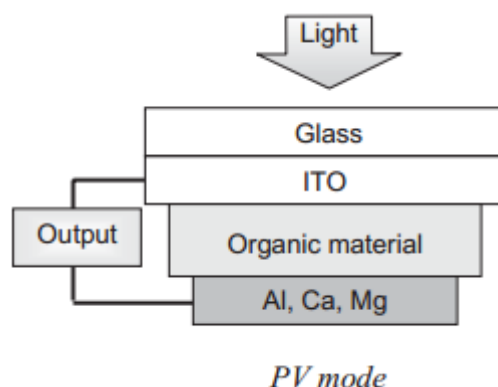


Figura 10. Esquematização de uma estrutura de LED, a esquerda, e de um OPV, a direita.

Fonte: SPANGGAARD e KREBS, 2004.

O material orgânico está localizado entre dois elétrodos, em que seus materiais típicos são demonstrados na Figura 10. Nos PVs (sigla em inglês, Fotovoltaico), quando a luz é absorvida, os

elétrões são coletados no eletrodo de metal e os buracos são coletados no eletrodo ITO (Spanggaard e Krebs, 2004).

Quando um dispositivo fotovoltaico orgânico é exposto a radiação, um fóton é absorvido, e se ele tiver energia maior ou igual a do hiato do material, o elétron adquire energia suficiente para saltar para a menor orbital molecular desocupada (LUMO, sigla em inglês), ou banda de condução. No mesmo instante, a falta desse elétron, ou o chamado “buraco” fica na orbital molecular ocupada com maior energia (HOMO, sigla em inglês), ou banda de valência. Ambas as cargas formam um par de portadores de carga, que estão atraídos pela força de atração de Coulomb, formando um excitão também denominado par de elétron-buraco. Esta fase é conhecida como Geração do Excitão. (Ostroverkhova, 2013).

O próximo processo consiste na difusão do excitão, seguido pela sua dissociação, obtendo um elétron livre e um “buraco” na interface do material doador e do material recetor. Os transportadores de carga livre são separados. Para alcançar a separação entre as cargas é necessário um campo elétrico fornecido pela energia de ionização. Eles são transportados através do material doador e recetor, em que os elétrões são coletados no cátodo e os “buracos” no ânodo. Todo esse processo é demonstrado na Figura 11 (Ostroverkhova, 2013).

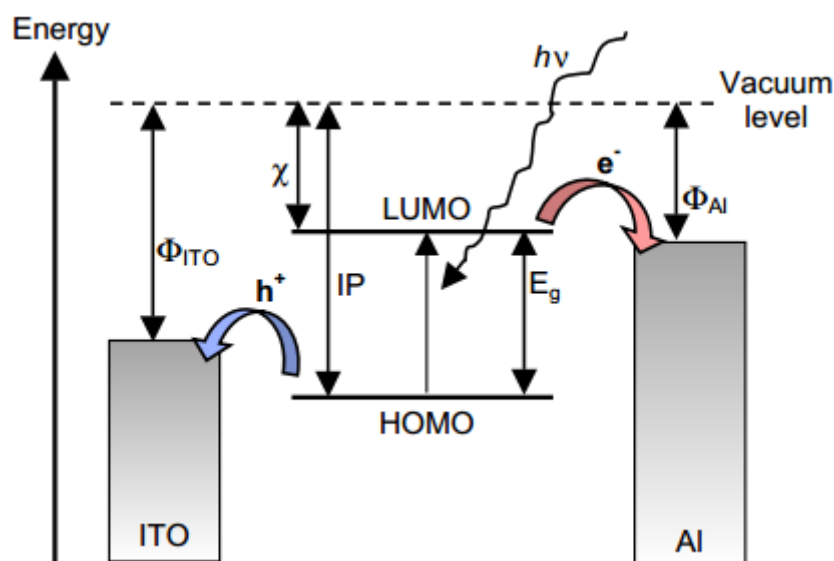


Figura 11. Coleta de luz e níveis de energia.

(Φ_{ITO} : funções trabalho do ânodo (ITO) e cátodo (Al) respectivamente; χ : eletroafinidade; IP: potencial de ionização; E_g : energia do *gap*).

Fonte: SPANGGAARD e KREBS, 2004.

Todos os passos são importantes para a geração de energia cada vez mais eficiente. A diferença entre HOMO e LUMO é um parâmetro essencial e muitas das vezes, crucial. Os materiais orgânicos com uma grande faixa de absorção, ou seja, com o hiato baixo podem ser sintetizados e influenciar diretamente o primeiro passo do princípio de funcionamento (Ostroverkhova, 2013).

2.1.3 CÉLULAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS

Apesar das células solares orgânicas e inorgânicas terem o mesmo princípio físico teórico, elas diferem em diversos aspetos. Pode-se destacar como principal diferença o material da camada fotossensível ou camada ativa.

Como descrito noutras seções deste documento, nos dispositivos orgânicos, geralmente, são utilizados polímeros conjugados, o que leva a diversas vantagens, tais como: custos mais baixos, maior facilidade no processo, produção de grandes áreas, e características mecânicas que permitem os dispositivos apresentarem maior flexibilidade e também maior leveza.

Além disso, o mecanismo de conversão de energia das células solares orgânicas ocorre de modo divergente das inorgânicas, em que a absorção de luz solar que apresenta uma energia mais elevada que o hiato do semiconductor orgânico, presente na célula, resulta na formação de pares elétron-buraco interligados entre si, que se denominam excitações. Este processo ocorre devido às interações eletrostáticas que formam esse estado fortemente ligado (Kietzke, 2007).

Enquanto nos dispositivos inorgânicos a absorção da luz com uma energia superior a do hiato do semiconductor resulta em pares de elétron-buraco livres que acabam sendo separados pelo campo elétrico formado localizado na interface entre os semicondutores, tipo-p e tipo-n. A energia do éxciton dos semicondutores orgânicos é mais elevada do que nos semicondutores inorgânicos, aproximadamente uma ordem de magnitude (por exemplo, de 200-500 meV) (Barth e Bassler, 1997).

2.2 ELECTROSPRAY

2.2.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Recentemente, o *Electrospray* (ES) surgiu como uma abordagem para fabricação de OPVs. ES é uma técnica de atomização do líquido eletrodinâmico que pode gerar gotículas monodispersas com diâmetro de alguns nanómetros até 100 milímetros. Estudos sobre o uso de ES como método de deposição, no campo da eletrônica orgânica de dispositivos de filme fino, têm sido relatados na fabricação de dispositivos orgânicos, como os díodos emissores de luz (OLEDs) e dispositivos fotocondutores orgânicos. Estes estudos mostraram que o ES é competitivo como técnica no processo de solução destinada a fabricação de dispositivos de filme fino baseados na eletrônica orgânica (ZHAO et al., 2014).

A Figura 12 (a) mostra a configuração do ES que consiste numa seringa acionada por uma bomba de modo a controlar o caudal de saída da solução na ponta da agulha da seringa, uma fonte de alimentação de alta tensão corrente contínua (DC, sigla em inglês) e um substrato para a deposição que deve ser aquecido. O bocal do ES é composto por uma agulha de metal com a ponta afunilada a 100 µm de diâmetro externo.

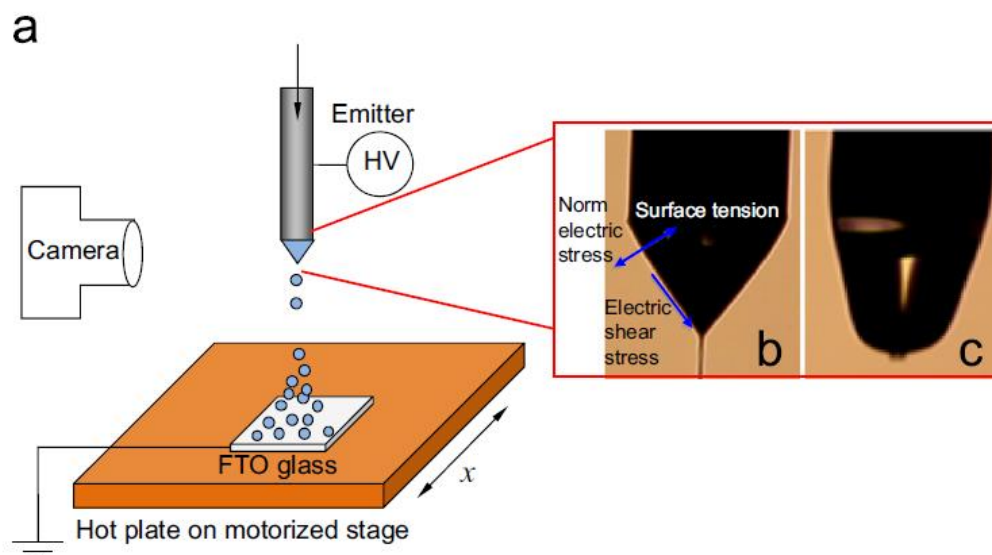


Figura 12. (a) A configuração da ES; (b) modo de jato-cônico em ES; e (c) o modo instável por causa da baixa condutividade elétrica.

Fonte: ZHAO et al., 2014.

Ainda segundo ZHAO et. Al, para produzir gotículas monodispersas com o processo do *Electrospray*, o líquido na ponta da agulha deve ter uma forma cônica denominada jato-cônico, conforme Figura 12 (b), que resulta um equilíbrio entre a tensão superficial e a tensão aplicada. A condutividade elétrica da solução tem um papel chave na eletrodinâmica do jato-cônico, e não pode atingir valores muito baixos porque gera instabilidade no mesmo, como demonstrado na Figura 12 (c). Quando as soluções apresentam esse comportamento, uma maneira de aumentar a condutividade é adicionando outros solventes a solução.

No *Electrospray* é aplicado uma tensão elevada na ponta da agulha criando gotas altamente carregadas, seguidas por uma série de expulsão Coulomb por condução de ar. Assim sendo, a deposição por ES pode alcançar uma separação muito eficiente entre soluto e solvente. Neste sistema, uma concentração muito baixa pode ser utilizada, o que é particularmente importante para uma ampla gama de polímeros promissores de baixa solubilidade aplicados nos dispositivos (ALI et al., 2012).

2.3 ESTADO DA ARTE

Para iniciar os estudos sobre células fotovoltaicas orgânicas é necessário compreender sobre a sua estrutura, modos de composição, benefícios, técnicas apropriadas utilizadas, e as melhores eficiências encontradas.

De acordo com Ostroverkhova, há um fundamento principal para o funcionamento dos dispositivos, conforme foi explicado no item 2.1.2. Entretanto, Ostroverkhova também relata sobre os diferentes materiais que podem ser utilizados para a composição das camadas da célula, incluindo o encapsulamento, fundamentados na técnica do R2R, delimitando as suas devidas espessuras e condições apropriadas para a deposição; Descrição da técnica do R2R em todas as suas etapas e determinação de parâmetros físicos; E por fim, demonstrando alguns projetos realizados obtendo a eficiência recorde registrada de 8% até o ano de 2013, ano ao qual a sua literatura foi publicada.

O R2R é o processo mais conhecido e creditado para o processo industrial, devido a sua agilidade, uma vez que, de acordo com a empresa SUNEW, é possível produzir um metro quadrado por minuto. Logo, como a técnica abordada nesta dissertação é a do *Electrospray*, há necessidade de redefinir os parâmetros conhecidos, principalmente o que diz respeito a deposição das camadas, em modo a atingir a melhor performance do dispositivo, atingindo eficiências, espessuras e aspetos adequados.

2.3.1 ELECTROSPRAY

A deposição das camadas pela técnica do *Electrospray* já foi sugerida e testada por diversos autores ao longo dos últimos anos devido aos benefícios agregados. De acordo com ZHAO et al., 2014, o ES tem várias vantagens únicas para a produção do OPV, como compatibilidade com processo *roll-to-roll*, perda de menos material e possível nano estruturas auto-organizadas.

Entretanto, em todas as revisões bibliográficas o esquema representado da estrutura do *Electrospray* é em que o substrato é colocado na horizontal, Figura 12, o que difere do equipamento disponível no laboratório de Biomateriais, da FCT/UNL, que exibe o substrato seja colocado na vertical, conforme demonstrado **Erro! A origem da referência não foi encontrada..**

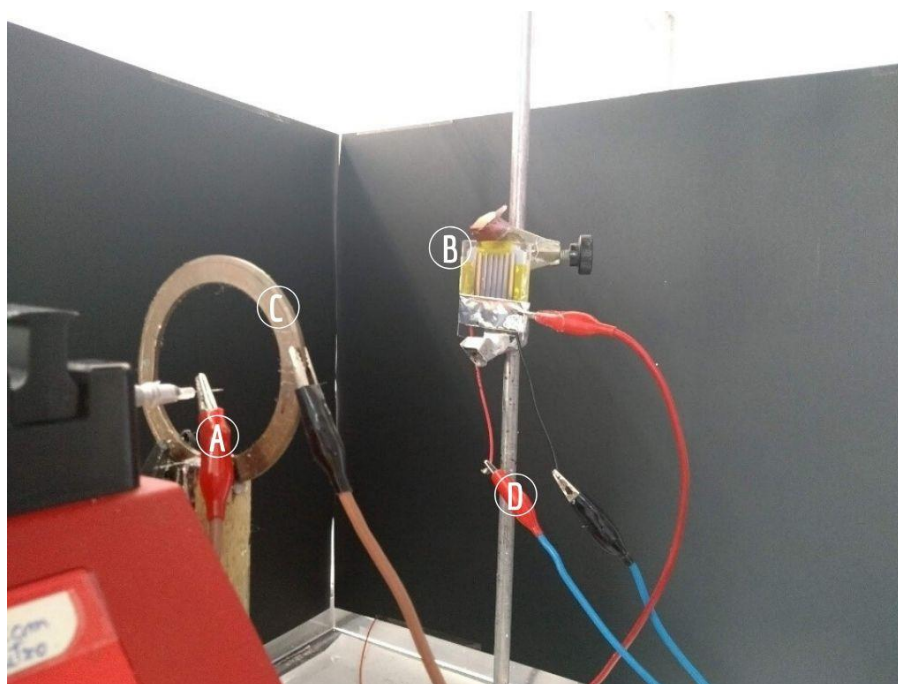


Figura 13. ES experimental. Laboratório de Biomateriais. FCT/UNL. (A) Agulha com a solução; (B) Substrato localizado no alvo; (C) Arco em que é aplicado a tensão; (D) Ligação com o Peltier.

Com isso seria necessário reavaliar os parâmetros determinados em algumas referências e comparar resultados. De acordo com os resultados obtidos por ZHAO et al, a estabilidade de dispositivos produzidos por ES quando expostos ao ambiente é maior do que dispositivos produzidos por *Spin-coated*, outra técnica muito utilizada, conforme pode ser analisado na **Erro! A origem da referência não foi encontrada..**

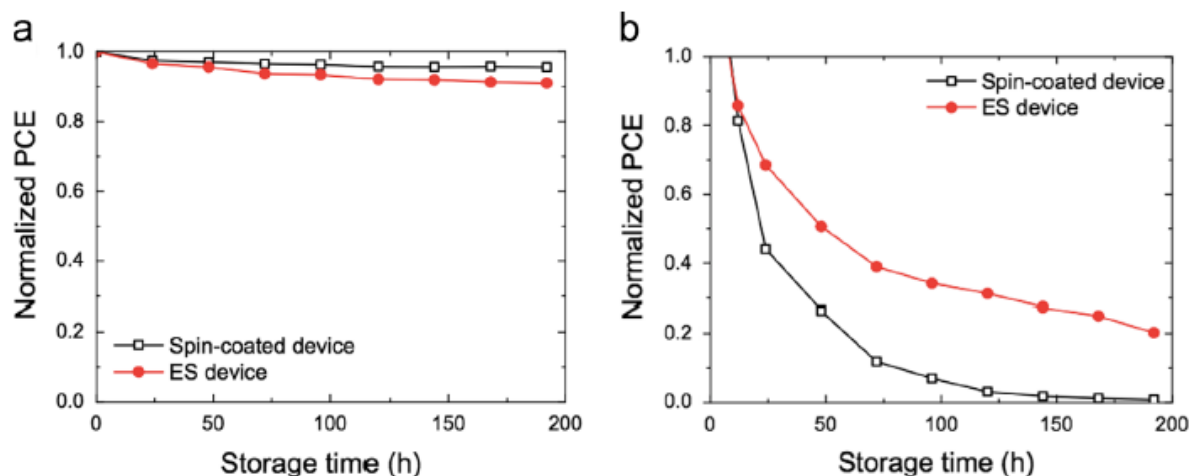


Figura 14. As características fotovoltaicas normalizadas em função do tempo de armazenamento para dispositivos de OPV fabricados por *Electrosprayed spin coating*, que são armazenados (a) na *glovebox*, e (b) no ambiente.

Fonte: ZHAO et al, 2014.

Os resultados relatados indicam que o processo do *Electrospray* tem mais vantagem que o *spin coating* em termos de vida útil de armazenamento.

2.3.2 CAMADA ATIVA

Durante o estudo bibliográfico, percebeu-se que segundo CHEN, et al., a morfologia da camada ativa é a mais importante fase da heterojunção *bulk*, já que nesta camada em que há absorção da luz solar levando à geração e transporte de cargas, fator crucial para o desempenho do dispositivo. Além disso, para melhorar a morfologia desta camada é possível utilizar alguns métodos, como tratamentos pós-deposição, utilização de aditivos, testar novas espessuras, concentração das soluções e diferentes proporções dos materiais.

Geralmente, após a deposição da camada ativa é realizado um tratamento térmico, que segundo PADINGER, et al., e McNEILL, et al., pode melhorar, em até uma ordem de grandeza, a fotocorrente que é gerada no dispositivo. Demonstrações realizadas por PADINGER, et al., resultaram nos parâmetros característicos descritos na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** antes e depois do aquecimento, para se perceber os benefícios gerados.

Tabela 3. Parâmetros característicos antes e depois do aquecimento.

Parâmetros característicos	Antes do aquecimento	Pós aquecimento (75 °C – 4 min)
Voc	300 mV	500 mV
Isc	2,5 mA/cm ²	7,5 mA/cm ²
FF (Fator de forma)	0,4	0,57
Eficiência (η)	0,4 %	2,5 %

Aplicou-se um campo elétrico externo, simultaneamente, que resultou numa nova melhora dos resultados, levando à construção da curva IV (corrente vs. tensão) mostradas na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, em que os quadrado são referente ao processo sem aquecimento, e os círculo referem-se ao processo com aquecimento, e os triângulos referem-se ao acréscimo do campo elétrico externo aplicado.

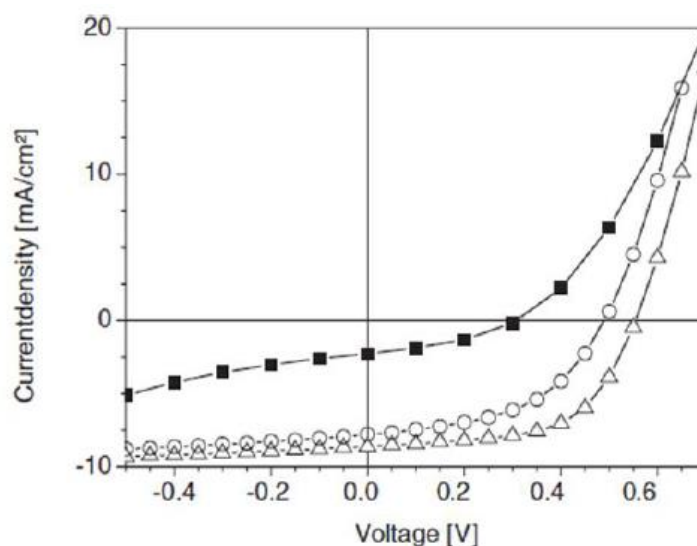


Figura 15. Curva IV das células OPV; sem aquecimento (quadrado); com aquecimento (círculo); com aquecimento e campo elétrico externo (triângulo).

Fonte: (PADINGER *et.al.* 2003).

2.3.3 PEDOT: PSS

Até o momento não há material bibliográfico publicado e reconhecido que reproduza a deposição da camada de PEDOT: PSS pela técnica do *Electrospray*, tal como é proposto realizar nesta dissertação. Geralmente o uso da técnica de ES é utilizada apenas para a camada ativa, em que o substrato, composto pelo material (vidro ou plástico) com ITO e PEDOT: PSS já estão aderidos por meio de outras técnicas.

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

Os compostos e reagentes utilizados para a construção da célula, bem como algumas de suas propriedades estão listadas na Tabela 4, a partir dos dados adquiridos pelas comerciantes dos produtos.

Tabela 4. Caracterização dos materiais utilizados

Compostos/Reagentes	Origem	Pureza	Massa Molar
Substrato de Vidro	Deltalab		
ITO	Delta Techonolgies		
PEDOT: PSS - Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)	Sigma Aldrich		
IPA –Isopropanol	Honeywell		
Água Desionizada			
P3HT - Poly (3-hexylthiophene)	Sigma Aldrich		25-35 g/mol
PCBM - phenyl-C61-butyric acidmethylester	Sigma Aldrich	≥ 99.5 %	910,88 g/mol
DCB - 1,2-diclorobenzeno	Sigma Aldrich	99%	
Clorofórmio	Carlo Erba		
Acetonitrilo	Honeywell	≥99,9%	
Ácido Acético	Honeywell		
Al- Alumínio		100%	

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PRODUÇÃO DA PRIMEIRA CAMADA (ITO)

A primeira camada é o ânodo da célula, ou seja, trata-se do eletrodo no qual ocorre o fluxo de carga positiva no seu interior quando o dispositivo elétrico for polarizado. O ITO é o contato transparente mais utilizados em dispositivos eletrônicos orgânicos, porque essa característica permite que a luz incidente alcance a outras camadas gerando excitações necessários. Ademais, apresenta uma espessura de cerca de 100 nm, rugosidade média de 4 nm e resistência de 8-12 ohms (COUTINHO, 2011).

Os substratos de vidro utilizados, com dimensões de 10 cm X 10 cm, foram revestidos com ITO por pulverização catódica, obtendo uma espessura de aproximadamente 0,125 µm. Após o revestimento do vidro e sua secagem por completo, o vidro é cortado em tamanhos menores, para que as suas dimensões se tornem adequadas para a utilização no *Electrospray*.

Posteriormente, para evitar algumas perturbações, como, por exemplo, um curto circuito, é importante que uma pequena quantidade de ITO seja retirada da superfície do vidro. Após a retirada é realizado o procedimento de limpeza, que atenua a qualidade do dispositivo retirando as impurezas. Neste caso, a limpeza foi realizada por imersão. Este processo excuta-se pela seguinte sequência:

detergente (5%) em água, acetona e álcool isopropílico e em ultrassom por 10 minutos à temperatura de 60°C (Besbes *et al*, 2006). E em seguida a, eles são secos com ajuda de pistola de N₂ (Azoto) comprimido.

3.2.2 DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS DO OPV

As deposições das camadas serão realizadas num substrato de vidro, com dimensões de 2,5 cm X 2,5 cm, através da técnica do *Electrospray*, conforme descrito na secção 3.1.1, de modo a otimizar a camada coletora de buracos (PEDOT: PSS) e a camada ativa (P3HT: PCBM), a partir da variação de alguns dos parâmetros possíveis, tais como:

- 1) *Flow rate*;
- 2) Distância até o “alvo”;
- 3) Tensão aplicada;
- 4) Temperatura do Peltier;
- 5) Humidade;
- 6) Temperatura ambiente;
- 7) Tempo de deposição;
- 8) Diâmetro da agulha;

3.2.2.1 CAMADA COLETORA DE BURACOS

A camada subsequente à deposição do ITO é a camada coletora de buracos, que tem o intuito de melhorar o contato entre o ITO e o polímero. Neste caso foi usado PEDOT: PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) -poly(styrenesulfonate) – 3,0 – 4,0% em H₂O), que é diluído em álcool isopropílico, ou isopropanol (IPA) e em água desionizada, para diminuir a sua viscosidade, nas seguintes proporções percentuais: 18% de PEDOT: PSS; 73% de IPA; 9% de água desionizada (Louwet *et al*, 2003).

Após a mistura dos compostos a solução é colocada para agitar durante o período de uma hora no mínimo, podendo estender até 24 horas, tempo recomendável, para atingir homogeneidade conveniente para o início da deposição no substrato de vidro revestido com ITO.

A deposição será realizada com diversos parâmetros de modo a encontrar a espessura e uniformidade mais apropriada para a camada, tendo em vista o estado da arte por outras tecnologias. Para a análise específica somente da camada de PEDOT: PSS, será necessários contactos de alumínio sobre a amostra, que foram evaporados sobre o substrato, com a finalidade de facilitar a realização dos testes elétricos, conforme a Figura 16.

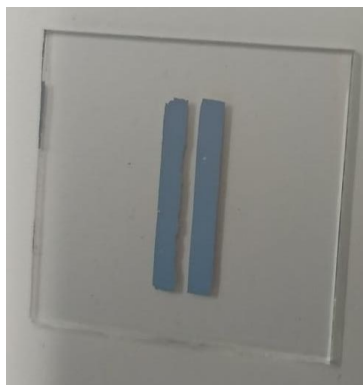


Figura 16. Substrato de vidro com contactos metálicos.

Durante a deposição, a solução é adicionada numa seringa de 1 ml, com devida atenção para a ausência de formação de bolhas que influênciam a qualidade e uniformidade da camada. Além disso, a amostra será posicionada em outro substrato revestido por alumínio sem nenhum tipo de aquecimento.

Posteriormente a deposição, o dispositivo é condicionado a um tratamento de secagem, geralmente em recozimento a 120°C durante 5 minutos.

3.2.2.2 CAMADA ATIVA

Para a construção da camada ativa será utilizada a solução de P3HT: PCBM ((*poly(3-hexylthiophene): phenyl-C61-butyric acid methyl ester*) em DCB (sigla em inglês, diclorobenzeno) sendo, 1% (m / m) de P3HT: PCBM em DCB. Esta solução será diluída 1:1 (vol. / vol.) em DCB.

A partir dessa solução, considerada como “solução mãe”, tendo em vista os benefícios gerados pelos aditivos, irão ser realizados três diferentes testes inicialmente, compostos apenas por camada ativa depositada sobre o substrato de vidro com contatos metálicos de alumínio:

- Adição de 15% de clorofórmio;
- Adição de 15% de ácido acético;
- Adição de 15% de acetonitrilo;

Após a adição das substâncias, o composto é deixado a agitar durante 24 horas, para uniformizar. Em seguida, a solução é adicionada a uma seringa de 1 ml, em que também é necessário a atenção para ausência de bolhas que podem comprometer a qualidade do filme a produzir. As amostras são colocadas sobre o Peltier, Figura 17, revestido com alumínio e ligado a uma corrente de 800 mA que promove o seu aquecimento.

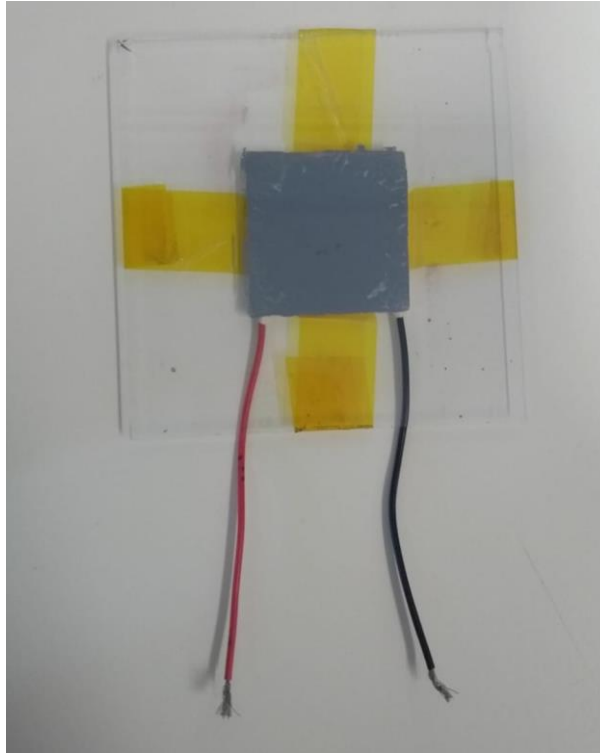


Figura 17. Peltier sem revestimento.

Para analisar apenas as condições da camada ativa, a deposição será realizada em substrato de vidro com contatos metálicos, porém com uma estrutura distinta da camada de PEDOT: PSS devido a diferença de condutividade das soluções. O P3HT: PCBM exige uma maior área de contacto para a sua deposição, conforme pode ser visto na Figura 18.

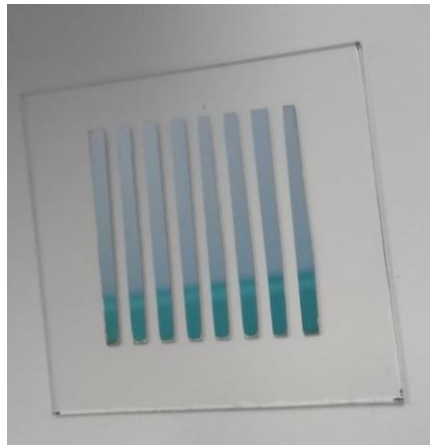


Figura 18. Substrato de vidro com mais contactos metálicos.

Assim, após a deposição, será realizado quatro tipos de aquecimentos, sendo eles:

- Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição;
- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;

- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 80 °C sob vapor de solventes (SVA, sigla em inglês);
- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelho (IR, sigla em inglês).

Ao analisar os resultados das deposições, serão consideradas apenas as soluções e os aquecimentos com melhores resultados de condutividade da camada, para evolução dos testes.

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DA CÉLULA

A caracterização elétrica das células fotovoltaicas, bem como a medida da sua eficiência, será realizada utilizando um simulador solar de baixa precisão do laboratório de Nanotecnologia do Centro de Investigação de Materiais, no Departamento das Ciências dos Materiais, conforme demonstrado na Figura 19.



Figura 19. Simulador Solar - Laboratório de Nanotecnologia – FCT/UNL

As medidas de corrente e tensão serão obtidas através do uso de um eletrômetro modelo 2410-C (*Keithley*) operado por meio de um programa computacional ligado a placa GPIB-USB-HS (*National Instruments*), que é capaz de fornecer a corrente gerada na célula a partir da aplicação de uma determinada tensão. Através desses valores é possível gerar gráficos das curvas IV.

A partir das curvas IV podem determinar-se os parâmetros que designam o comportamento da célula fotovoltaica, sendo elas estimuladas ou não por iluminação, como: corrente de curto circuito (I_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o factor de forma (FF) e a eficiência ($\eta\%$).

A corrente elétrica (I) que circula pelo circuito externo a célula é calculado através da

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{V}{mU_T} \right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Equação 1}$$

$$I = I_s \left[\exp \left(\frac{V}{mU_T} \right) - 1 \right] - I_L \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

- I_L é a corrente gerada pela luz;
- I_s é a corrente de geração;
- m é o fator de idealidade (diodo ideal, $m = 1$; diodo real: $m > 1$);
- U_T é o potencial térmico;
- V é a diferença do potencial elétrico aplicado aos terminais do diodo.

A corrente elétrica é a soma das contribuições das correntes geradas quando a célula está na ausência de luz, e da corrente gerada quando ela está iluminada. Assim quando a célula está iluminada é fornecida energia para o circuito externo deslocando a curva I.V conforme a representação esquemática da Figura 20. Idealmente, quanto maior a quantidade de luz, maior a corrente gerada. (Carneiro, 2010).



Figura 20. Representação esquemática da curva característica IV de uma célula fotovoltaica.
Fonte: Adaptado de Carneiro, 2010.

A tensão de circuito aberto é a tensão máxima que a célula pode fornecer quando está sob iluminação, e ambos os terminais não estão ligados a uma carga, ou seja, a corrente é nula. A V_{oc} é obtida através da

Equação 2.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

- K é a constante de Boltzmann ($1,3806503 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- T é a temperatura em Kelvin
- q é a carga do eletrão ($1,60217653 \times 10^{-19} \text{ C}$)
- I_0 é a corrente de saturação

A corrente de curto circuito é a corrente máxima da célula quando ambos os terminais estão ligados directamente entre si (a tensão é nula), ou seja, situação de curto circuito. A I_{sc} é calculada através da Equação 3.

$$I_{sc} = I_L \quad \text{Equação 3}$$

O factor de forma compara a qualidade das células fotovoltaicas indicando o quão próximo a célula medida se encontra de uma célula ideal. Geralmente, o fator é compreendido entre 0,5 e 0,85. Através do ponto de máxima potência obtido no gráfico da curva IV como indicado na Figura 21. Curva IV típica de uma célula solar, em que se tem a máxima tensão (V_m) e a máxima corrente (I_m), é possível calcular o factor de forma através da Equação 4.

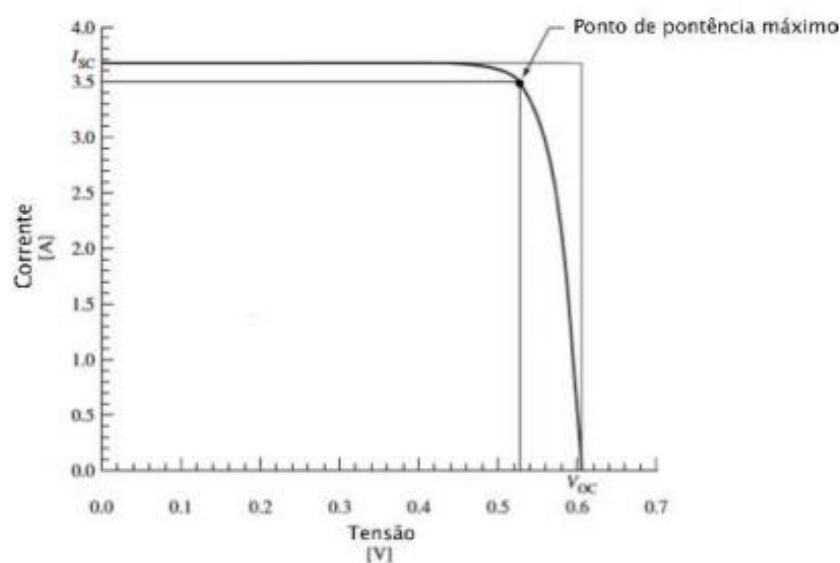


Figura 21. Curva IV típica de uma célula solar

$$FF = \frac{I_m \times V_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad \text{Equação 4}$$

E finalmente, a eficiência é obtida através do rácio entre a energia fornecida pela célula e a irradiação solar, ou seja, a potência máxima sobre a potência da luz, descrito na Equação 5.

$$\eta (\%) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{luz}}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

3.2.4 MEDIDA DAS ESPESSURAS E DA AREA ATIVA

O equipamento utilizado para medida de espessura das camadas dos dispositivos é o Perfilômetro Alpha-Step ® D-600 Stylus Profiler – KLA (Figura 22). Esta medição é realizada através do procedimento que consiste em riscar o dispositivo com uma ponta causando um desnível, sendo assim é possível fazer com que a ponta do perfilômetro percorra o dispositivo na direção transversal ao risco. Mede-se então, a diferença de altura entre um ponto de referência (R) (superfície do dispositivo) e o fundo do risco (M), como exemplificado na Figura 23. Esse procedimento é realizado diversas vezes, e em diferentes regiões da amostra, para que se obtenha um valor médio da espessura da camada em análise.

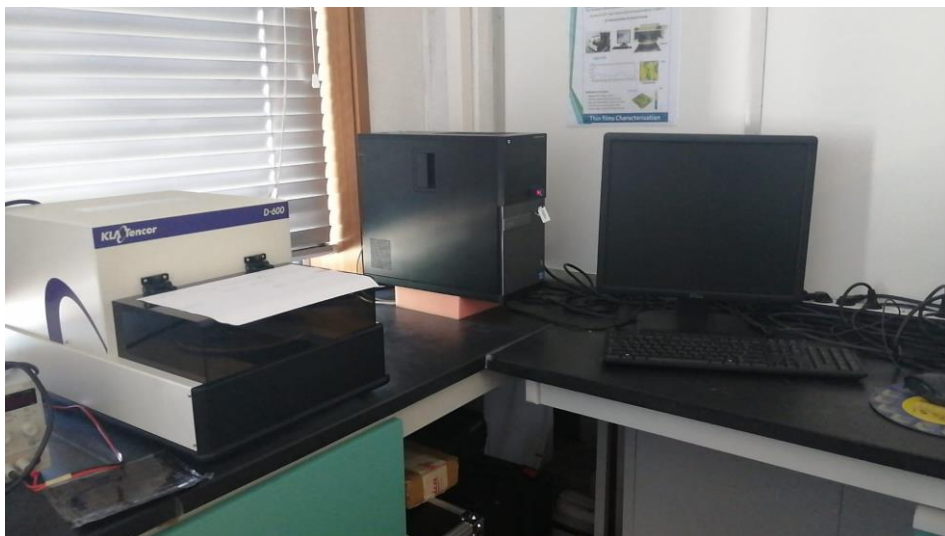


Figura 22. Perfilômetro – Laboratório de Nanotecnologia – FCT/UNL

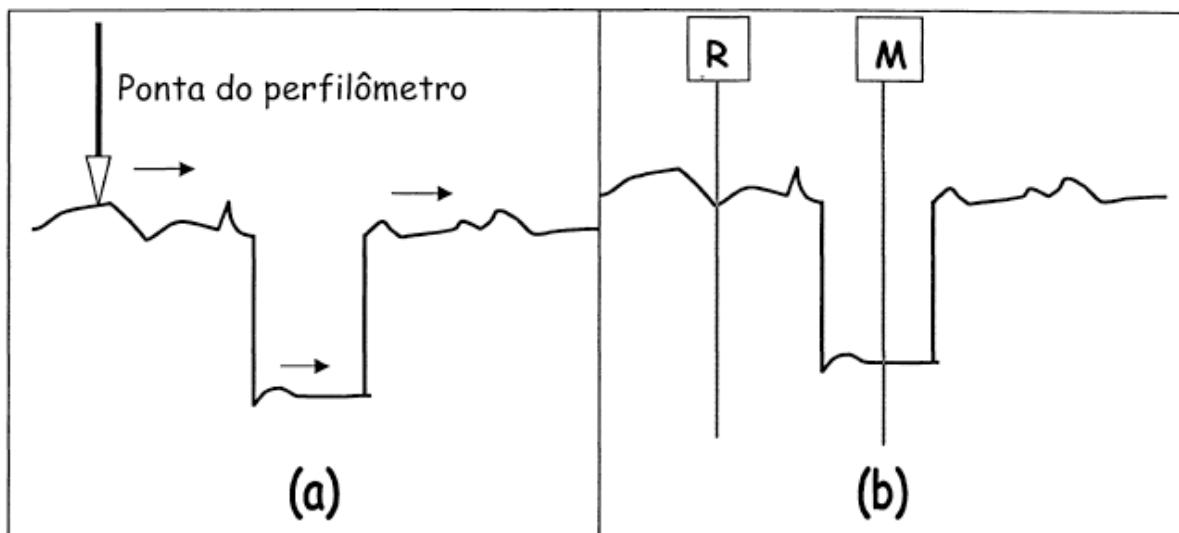


Figura 23. Medida do perfilômetro. (a) Ponta do perfilômetro percorrendo a superfície do filme. (b) Medição da diferença entre os dois pontos.

Fonte: Nodari, 2005.

Para a mensurar a área ativa dos dispositivos foi utilizada um paquímetro digital da POWERFIX, Figura 24, com escala de 0 a 150 nm, no qual é verificado o tamanho da área depositada sob o substrato.



Figura 24. Paquímetro digital.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CAMADA ATIVA

4.1.1 ADIÇÃO DE ACETONITRILLO

A deposição da camada ativa com 15% de Acetonitrilo foi realizada pela técnica do *Electrospray* e depositada directamente sobre superfícies de vidros com contatos metálicos, conforme as condições descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de deposições das amostras com adição de 15% de Acetonitrilo

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	22 °C	37%

Foram realizadas quatro deposições para submeter aos diferentes processos de aquecimentos, conforme demonstrado na Figura 25, sendo da esquerda para direita:

- Amostra 1 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 2 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 80 °C de SVA;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;
- Amostra 4 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição.

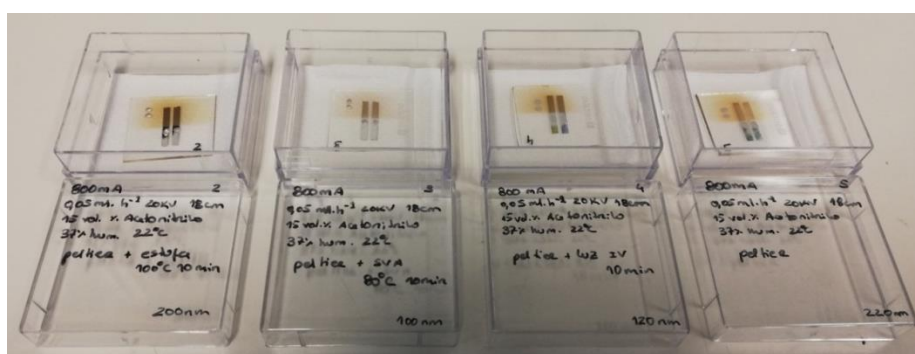


Figura 25. Amostras de P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo submetida a diferentes aquecimentos.

Após a deposição, as amostras foram analisadas em microscópio, e apresentaram um aspecto muito semelhante, exceto a amostra 4, conforme Figura 26. Em seguida, nas amostras foram realizados testes elétricos para determinar a condutividade sem iluminação e com diferentes níveis de irradiação, para determinar a fotossensibilidade das amostras.

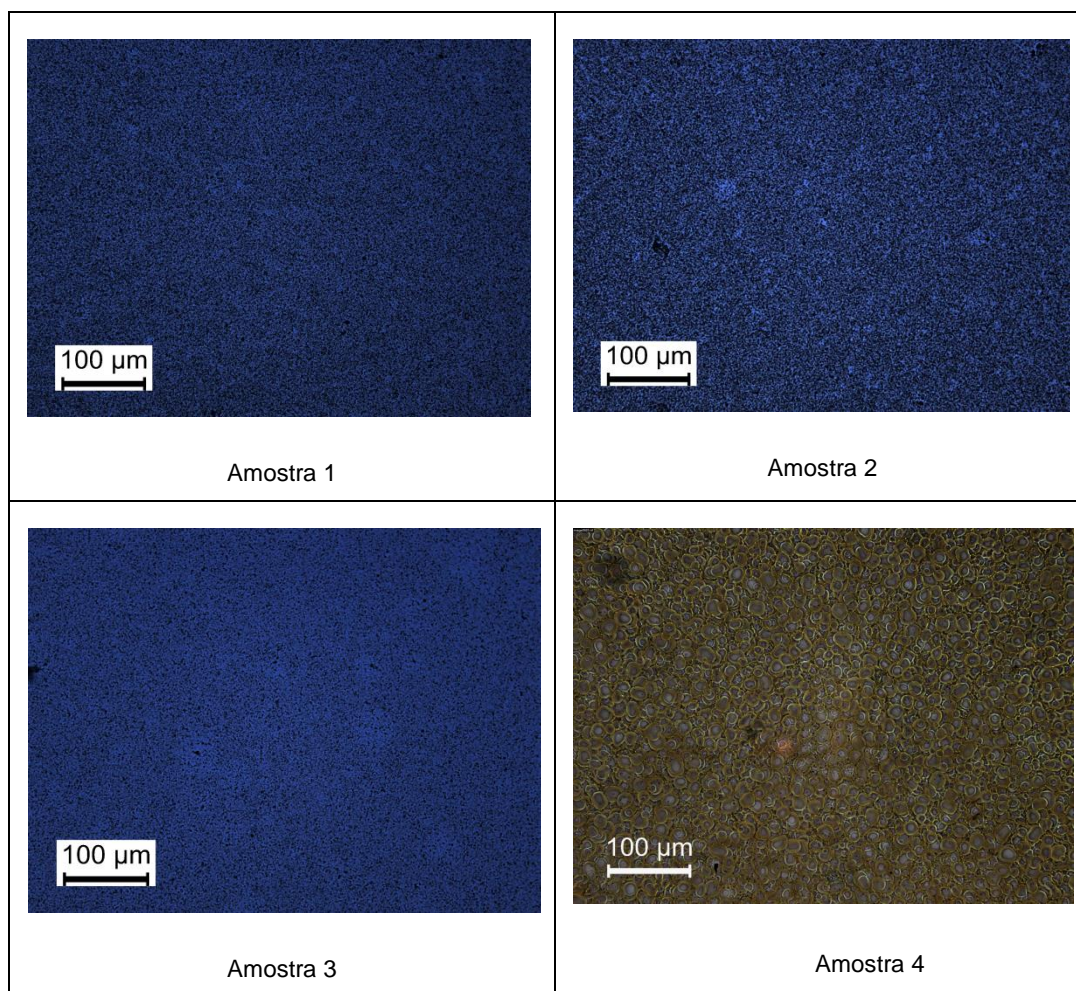


Figura 26. Representação microscópica da deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acetonitrilo.

A condutividade foi obtida a partir de curva corrente vs. tensão que se inclui no Anexo 1. Depois de medir a espessuras de cada amostras e a área de deposição, foi possível calcular a condutividade média para cada amostra, conforme descrito na Tabela 6.

Além disso, a Figura 27 corresponde ao gráfico de condutividade vs. irradiância, onde se pode observar o comportamento das amostras sob efeito de iluminação, em diferentes níveis de irradiação, e quando estão no escuro. Deste modo, é possível perceber que o aquecimento não foi eficaz para melhorar a condutividade uma vez que esta não varia muito para as diferentes amostras quer no escuro quer iluminadas.

A amostra 3, em especial, demonstra um comportamento anormal com o aumento do nível de irradiância, mas volta a estabilizar quando com 450 W/m^2 . Isto pode estar relacionado com a indução de defeitos na estrutura da amostra que limita o transporte de alguns portadores que possam ser gerados. Apesar disso, perceber-se nas amostras, que sofreram tratamento térmico a 80°C e SVA há um incremento, ainda que ligeiro, da condutividade com o nível de irradiação.

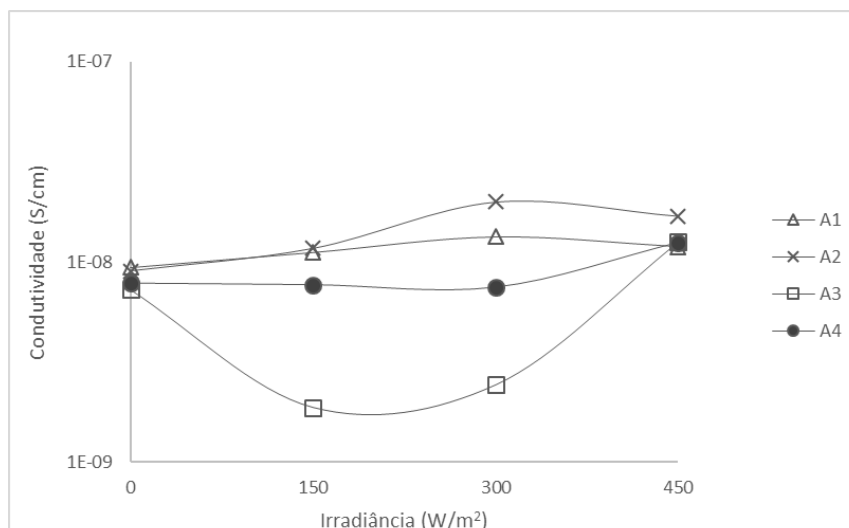


Figura 27. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica – Amostras com adição de Acetonitrilo.

Tabela 6. Condutividade das amostras com Adição de Acetonitrilo

Recozimento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - 10'/100°C - forno	200	1,15 x 10 ⁻⁸
A2 - 10'/ 80°C- SVA	100	1,44 x 10 ⁻⁸
A3 - 10'/Luz IR	120	6,06 x 10 ⁻⁹
A4 - Sem recozimento	220	8,89 x 10 ⁻⁹

Dentre todos os testes realizados, neste caso a melhor amostra foi a 2 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 80 °C de SVA – em que a sua deposição, percebida melhor com auxílio da microscopia, e espessura também foram consideradas uniformes e adequadas, além da melhor condutividade apresentada.

4.1.2 ADIÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

A deposição da camada ativa com 15% de Ácido Acético foi realizada pela técnica do *Eletrospray*, tentando manter as mesmas condições de Acetonitrilo, e depositada diretamente sob superfícies de vidros com contatos metálicos. As especificações das deposições podem ser analisadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições de deposições das amostras com adição de 15% de Ácido acético

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	21,9°C	35%

Foram realizadas quatro deposições para submeter aos diferentes processos de aquecimentos, conforme demonstrado na

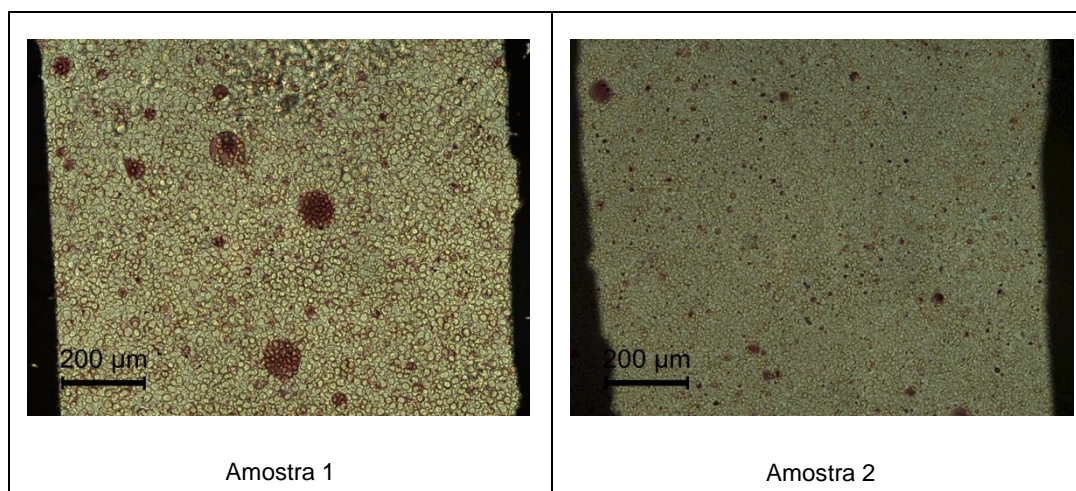
Figura 28, sendo da esquerda para direita:

- Amostra 1 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 2- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 80 °C de SVA;
- Amostra 4 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição.



Figura 28. Amostras de P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido acético submetida a diferentes aquecimentos.

Após a deposição, as amostras foram observadas num microscópio cujas imagens se apresentam na Figura 29. Logo após este processo, foram submetidas aos testes elétricos do Simulador Solar, para avaliar a variação da corrente durante a aplicação de uma tensão sobre a célula iluminada por diferentes níveis de irradiação.



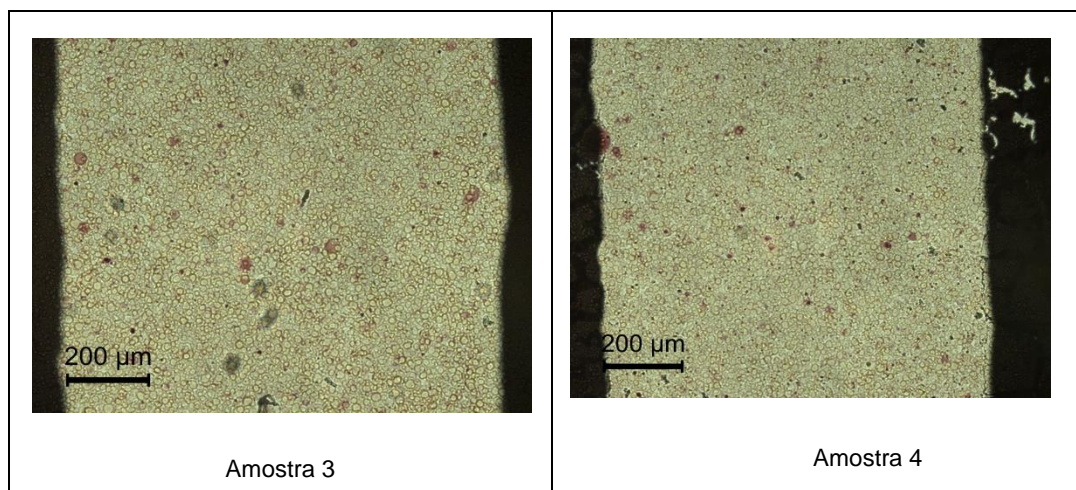


Figura 29. Representação microscópica da deposição de P3HT: PCBM + 15% de Ácido acético

A condutividade foi obtida a partir de curva corrente vs. tensão que se inclui no Anexo 1. Depois de medir as espessuras e a área de deposição de cada amostra, foi possível calcular a condutividade média, conforme descrito na

Tabela 8.

Tabela 8. Condutividade das amostras com Adição de Acido acético.

Recozimento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - 10'/100°C	220	$6,4 \times 10^{-8}$
A2 - 10' Luz IR	120	$1,0 \times 10^{-7}$
A3 - 10'/80°C SVA	300	$2,4 \times 10^{-7}$
A4 - Sem recozimento	120	$4,5 \times 10^{-8}$

Além disso, a Figura 30, correspondente ao gráfico de condutividade vs. irradiância em que pode-se observar o comportamento das amostras quando estão sob efeito de iluminação, em diferentes níveis de irradiação, e quando estão no escuro. Em consequência, é possível perceber que o aquecimento contribuiu para estabilidade das amostras na presença de luz.

Ao contrário das amostras com adição de Acetonitrilo, as amostras com adição de Ácido acético têm um aumento significativo na condutividade no escuro e com iluminação. Isso é também reflexo das amostras terem uma maior homogeneidade como se mostra nas imagens de microscopia, Figura 29.

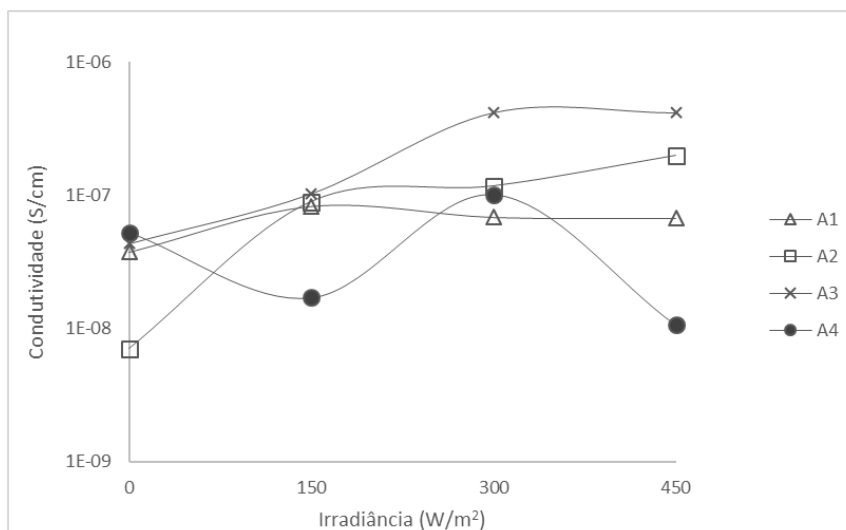


Figura 30. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica – Amostras com adição de Ácido acético.

Ao analisar a tabela de condutividade média das amostras, os melhores valores correspondem à amostra 2 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha e à amostra 3 que corresponde ao aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 80 °C de SVA. No entanto esta última tem uma melhor reposta com a irradiância, o que pode significar que este tratamento promove a redução de defeitos estruturais do material depositado. Quando analisadas pelo gráfico confirmamos que na presença de luz há uma reação positiva nas três amostras que passaram pelo processo de aquecimento.

4.1.3 ADIÇÃO DE CLOROFÓRMIO

A deposição da camada ativa com 15% de Clorofórmio também foi realizada pela técnica do *Eletrospray* e depositada diretamente sob superfícies de vidros com contatos metálicos. As especificações das deposições podem ser analisadas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de deposições das amostras com adição de Clorofórmio

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	24 °C	35%

As deposições foram realizadas em quatro dispositivos, conforme demonstrado na Figura 31 em que encontram-se todas as amostras já com seus diferentes aquecimentos, sendo da esquerda para direita:

- Amostra 1 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição.

- Amostra 2- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 80 °C de SVA;
- Amostra 4 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;

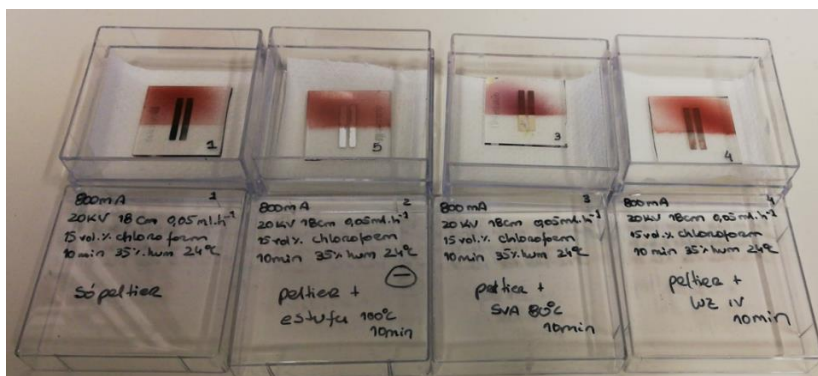
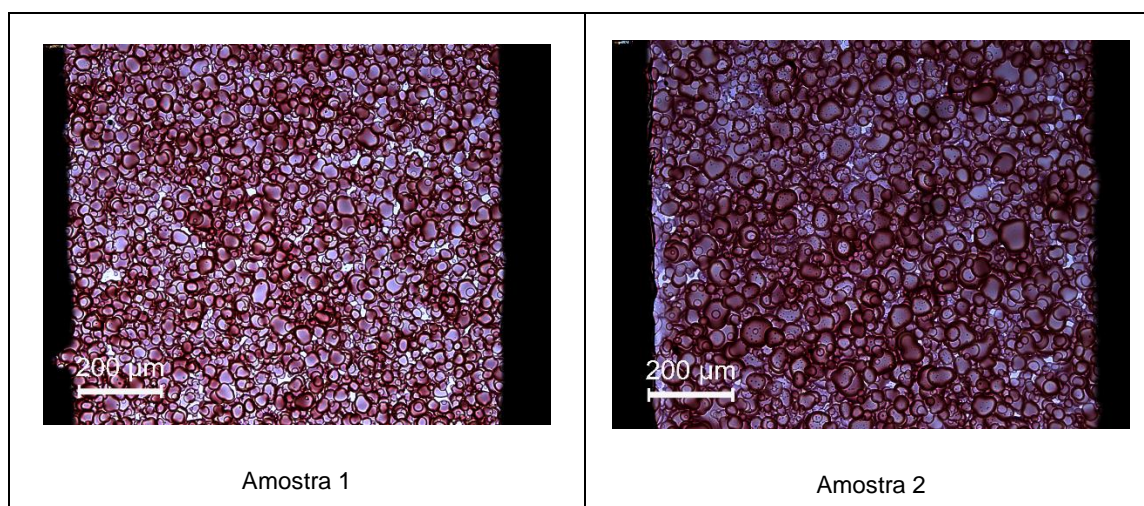


Figura 31. Amostras de P3HT: PCBM com adição de 15% de Clorofórmio submetida a diferentes aquecimentos.

Após a deposição, estas amostras foram analisadas em microscópio, e apresentaram um aspecto conforme demonstrado na Figura 32. Em seguida, foram submetidas aos testes elétricos do Simulador Solar, para avaliar a corrente durante a aplicação de uma tensão sobre a célula iluminada por diferentes tipos de irradiação.



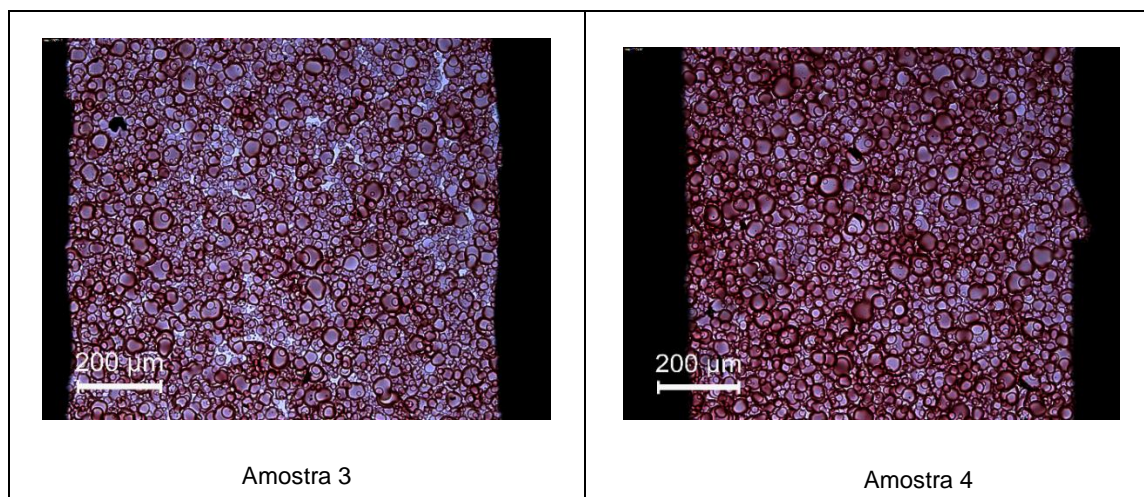


Figura 32. Representação microscópica da deposição de P3HT: PCBM + 15% de Clorofórmio

A condutividade foi obtida a partir de curva corrente vs. tensão que se inclui no Anexo 1. Depois de medir as espessuras e a área de deposição de cada amostra, foi possível calcular a condutividade correlacionada com a sua irradiância, demonstrado na Figura 33 e assim calcular a condutividade média de cada amostra, em que os resultados podem ser analisados na Tabela 10.

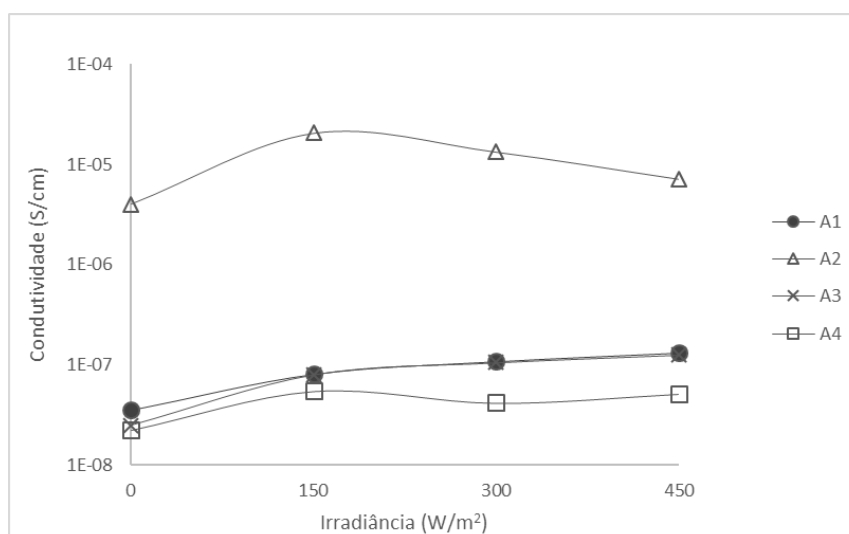


Figura 33. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica – Amostras com adição de clorofórmio.

Tabela 10. Condutividade das amostras com adição de Clorofórmio.

Recozimento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - Sem recozimento	200	$8,8 \times 10^{-8}$
A2 - 10'/100°C - forno	180	$1,2 \times 10^{-5}$
A3 -10'/80°C - SVA	120	$8,3 \times 10^{-8}$
A4 - 10'/Luz IR	200	$4,2 \times 10^{-8}$

Ao analisar a condutividade das amostras, bem como os outros parâmetros agregados, pode-se perceber que a amostra 2 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno – demonstrou os melhores rendimentos diante dos outros dispositivos. Entretanto, quando iluminada em níveis de radiação mais alto a sua corrente tende a decrescer aproximando de valores quando não está iluminada.

4.1.4 RESUMO DA INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES SOLVENTES TESTADOS

Os resultados, Tabela 11, mostram que há uma melhoria no valor de condutividade das amostras depositadas com ácido acético e clorofórmio relativamente às de acetonitrilo. As de clorofórmio com tratamento de 100°C em forno são as que apresentam maior condutividade, 3 ordens de grandeza superior relativamente às de acetonitrilo. Com o tratamento e luz IR e 80°C SVA as melhores amostras são as depositadas com Ácido Acético como solvente. Assim resolveu-se realizar um estudo em que o solvente da mistura P3HT: PCBM é uma mistura de ácido acético e clorofórmio.

Tabela 11. Resumo das condutividades da adição de diferentes compostos.

Recozimento após deposição	Condutividade (S/cm)		
	Acetonitrilo	Ácido Acético	Clorofórmio
A1 - 10'/100°C - forno	$1,15 \times 10^{-8}$	$6,3 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-5}$
A2 - 10'/ 80°C- SVA	$1,44 \times 10^{-8}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$8,3 \times 10^{-8}$
A3 - 10'/Luz IR	$6,06 \times 10^{-9}$	1×10^{-7}	$4,2 \times 10^{-8}$
A4 - Sem recozimento	$8,89 \times 10^{-9}$	$4,5 \times 10^{-8}$	8×10^{-8}

4.1.5 ADIÇÃO DE CLOROFÓRMIO E ACIDO ACÉTICO

A mistura de Ácido Acético e Clorofórmio foi testada com diferentes proporções, porém, mantendo a mesma proporção de adição de 15% ao P3HT: PCBM.

A deposição da solução com 50% de Ácido Acético e 50% de Clorofórmio foi testada realizando a deposição diretamente sob superfícies de vidros com contatos metálicos. As especificações da deposição mostram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (50/50)

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	22°C	35%

Tendo em consideração que os melhores aquecimentos realizados foram o forno e a irradiação com luz infravermelha, foram produzidas apenas três amostras para analisar as seguintes condições:

- Amostra 1 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição.
- Amostra 2- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;

As amostras foram depositadas conforme demonstrado na Figura 34. Durante a deposição foi possível perceber a dificuldade de centralizar a amostra durante o processo, o que tornou necessário alterar a configuração dos contatos metálicos do vidro, aumentando a superfície condutiva e consequentemente a área depositada.

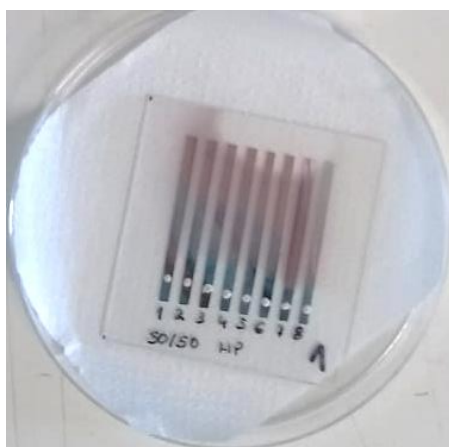


Figura 34. Amostra de P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio (50/50)

As amostras foram analisadas em microscópio, conforme o procedimento padrão, e apresentaram um aspecto conforme demonstrado na Figura 35. Em seguida, foram submetidas aos seus respectivos aquecimentos e depois aos testes elétricos do Simulador Solar, para avaliar a corrente durante a aplicação de uma tensão sobre a célula iluminada por diferentes níveis de irradiação.

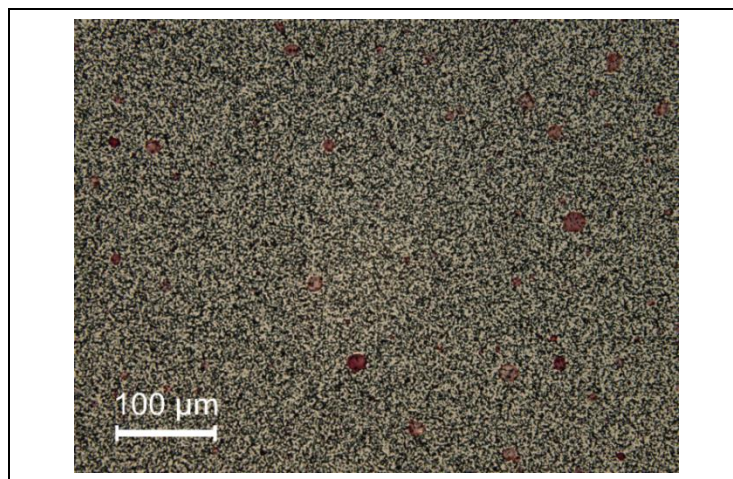


Figura 35. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Ácido acético e Clorofórmio (50/50)

A condutividade foi obtida a partir de curva corrente vs. tensão que se inclui no Anexo 1. A condutividade foi calculada como referido anteriormente, sendo os valores de espessuras indicados na Tabela 13. Depois de medir as espessuras e a área de deposição, foi possível calcular a condutividade de cada amostra correlacionada com a sua irradiância. A Figura 36 mostra a correlação que existe entre o tratamento das amostras e a respectiva condutividade e fotocondutividade para os diferentes níveis de irradiância.

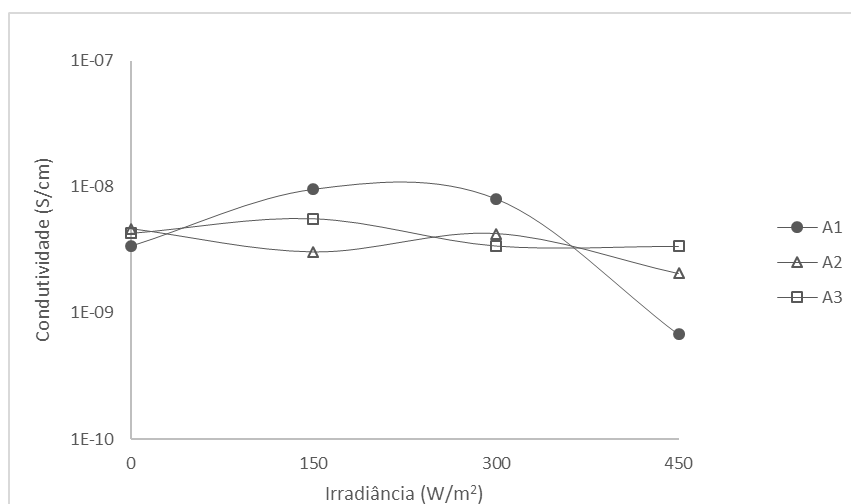


Figura 36. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (50/50).

Tabela 13. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético e Clorofórmio (50/50).

Tratamento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - sem tratamento	150	$5,4 \times 10^{-9}$
A2 - 10'/100°C-forno	200	$3,5 \times 10^{-9}$
A3 - 10'/Luz IR	210	$4,1 \times 10^{-9}$

Ao analisar estes valores, levando em consideração os testes anteriores, pode-se perceber que a adição de 15% de solução, na proporção de 50% de Clorofórmio e 50% de Ácido acético, não levou a melhoria da condutividade das amostras e que os diferentes tratamentos térmicos também não influenciam positivamente a condutividade nem a fotocondutividade.

Entretanto, com objetivo de melhorar a condutividade do P3HT: PCBM, optou-se por realizar mais testes com novas de ácido acético e clorofórmio:

- 5% de Ácido Acético e 95% de Clorofórmio;
- 15% de Ácido Acético e 85% de Clorofórmio;
- 30% de Ácido Acético e 70% de Clorofórmio.

4.1.5.1 PROPORÇÃO 5/95

A deposição dessa solução foi realizada pela técnica do *Electrospray* e depositada diretamente sob superfícies de vidros com contatos metálicos. As especificações da deposição podem ser analisadas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (5/95)

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	23,2°C	33%

Seguindo os parâmetros do teste (50/50), ao qual foram selecionados os melhores resultados de aquecimentos, reproduziu-se mais três amostras para analisar as seguintes condições:

- Amostra 1 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição;
- Amostra 2- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;

Na

Figura 37 é possível verificar, aparentemente, o resultado após a deposição, sem adição do processo de cozimento.



Figura 37. Amostra de P3HT: PCBM com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (5/95)

Após a deposição, conforme os procedimentos referidos, as amostras foram observadas no microscópio, e apresentaram um aspecto conforme demonstrado na Figura 38. Em seguida, foram submetidas aos tratamentos térmicos referidos e caracterizadas eletricamente, com e sem iluminação com diferentes níveis de irradiância.

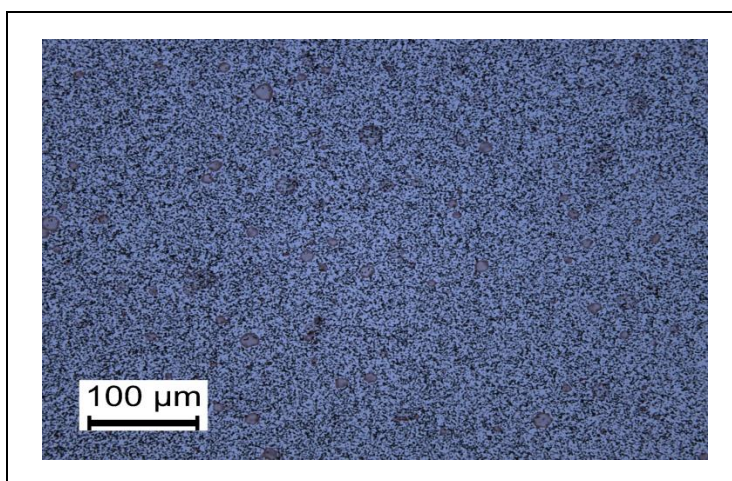


Figura 38. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)

A condutividade foi obtida a partir da curva corrente vs. tensão que se inclui no Anexo 1 e com as espessuras indicadas na Tabela 15. Os valores de condutividade no escuro, para as amostras que sofreram os diferentes tratamentos, também estão indicados na Tabela 15, enquanto que o gráfico da Figura 39 mostra a influência da irradiância na condutividade.

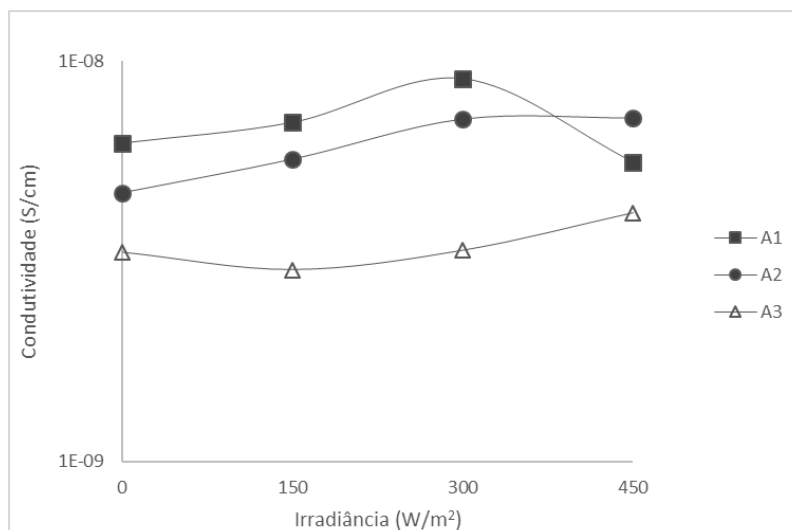


Figura 39. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (5/95).

Tabela 15. Condutividade das amostras com Adição de Ácido acético e Clorofórmio (5/95)

Tratamento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - sem tratamento	200	$7,0 \times 10^{-9}$
A2 - 10'/100°C-forno	200	$6,2 \times 10^{-9}$
A3 – 10'/Luz IR	200	$3,5 \times 10^{-9}$

Sendo assim, é possível notar que as amostras 2 e 3 apresentaram uma redução no valor da condutividade após os processos de aquecimento, representados pelos seus valores quando não estão sob influência de iluminação. Entretanto, estas mesmas amostras reagem positivamente quando expostas à luz, melhorando a sua condutividade, principalmente a amostra 3 - aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha –, que demonstrou um aumento linear com a intensidade da radiação incidente. Contudo, os resultados de condutividade são muito inferiores aos obtidos com ácido acético.

4.1.5.2 PROPORÇÃO 15/85

A deposição pela técnica do *Electrospray*, foi realizada em superfícies de vidros com contatos metálicos. As especificações da deposição estão indicadas na Tabela 16.

Tabela 16. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (15/85)

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	21,3°C	34%

Seguindo os parâmetros do teste (50/50), ao qual foram selecionados os melhores resultados de aquecimentos, para este teste produziram-se três amostras que seguiram os seguintes tratamentos:

- Amostra 1 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição.
- Amostra 2- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;

Na Figura 40 é possível verificar, aparentemente, o resultado após a deposição, sem adição do processo de cozimento.

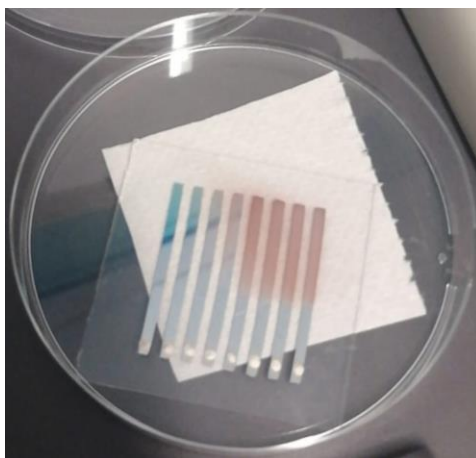


Figura 40. Amostra de P3HT: PCBM com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (15/85)

Após a deposição, as amostras foram observadas ao microscópio, e apresentaram um aspecto conforme demonstrado na Figura 41. Depois dos respectivos tratamentos pós de posição mediu-se a condutividade no escuro e com níveis de iluminação diferentes.

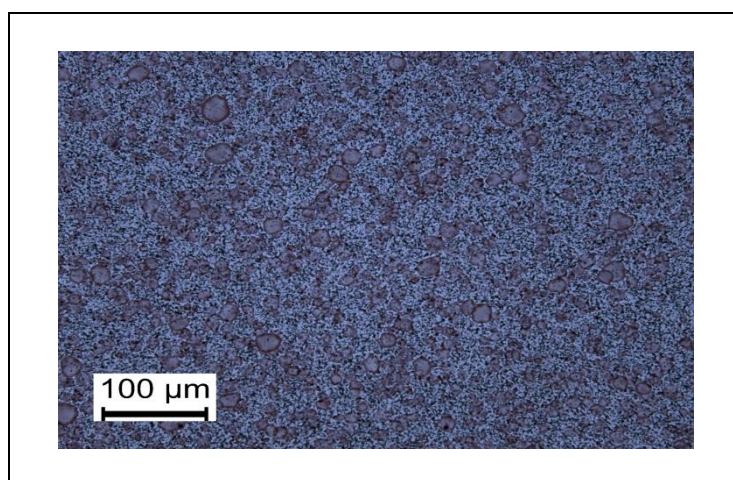


Figura 41. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)

A condutividade e a espessura das amostras estão indicadas na Tabela 17. As curvas corrente vs. tensão de onde foram retirados os valores de condutividade então representadas no Anexo 1. Na Figura 42 estão representados os valores de condutividade em função do nível de irradiância.

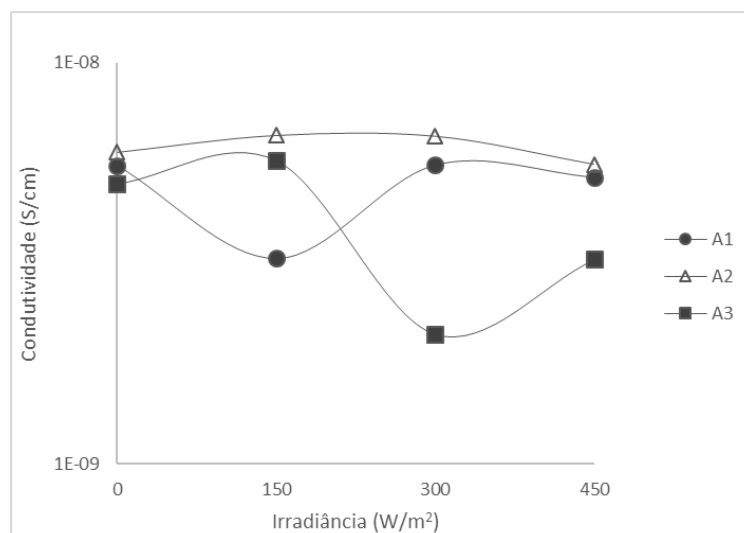


Figura 42. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (15/85).

Tabela 17. Condutividade das amostras com Adição de Acido acético e Clorofórmio (15/85)

Tratamento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - sem tratamento	180	4,0 x 10 ⁻⁹
A2 - 10'/100°C-forno	165	4,9 x 10 ⁻⁹
A3 - 10'/Luz IR	200	6,2 x 10 ⁻⁹

Os diferentes tratamentos pós deposição realizados não demonstraram contribuir para melhorar a condutividade elétrica. Quando a amostra está sob o efeito de iluminação ela reage negativamente, um comportamento anormal e não esperado. O que pode indicar o aparecimento de defeitos com a incidência de fótons por dissociação de ligações que estavam compensadas.

4.1.5.3 PROPORÇÃO 30/70

As especificações da deposição por *Eletrospray*, das amostras produzidas encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18. Condições de deposições das amostras com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (30/70)

Tensão aplicada	Distância	Tempo de deposição	Flow rate	Temperatura ambiente	Humidade
20 KV	18 cm	10 min	0,05 ml/h	22°C	33%

Os tratamentos realizados nas amostras depositadas são os seguintes:

- Amostra 1 - Sem aquecimento, aquecimento apenas do Peltier durante a deposição.
- Amostra 2- Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno;
- Amostra 3 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min de irradiação com luz infravermelha;

Na Figura 43 é possível verificar, aparentemente, o resultado após a deposição, sem adição do processo de cozimento.

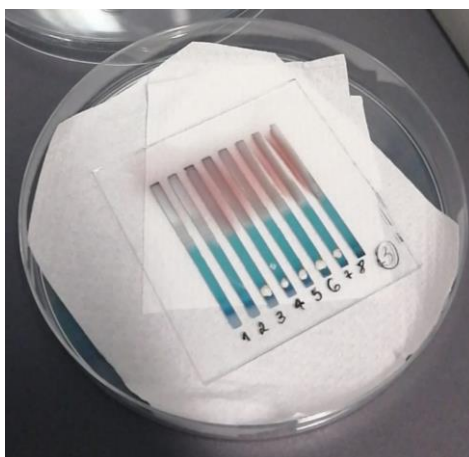


Figura 43. Amostra de P3HT: PCBM com adição de Ácido Acético e Clorofórmio (30/70)

Após a deposição, as amostras foram analisadas num microscópio, e apresentaram um aspecto conforme o mostrado na Figura 44. Em seguida, foram submetidas aos seus respectivos tratamentos.

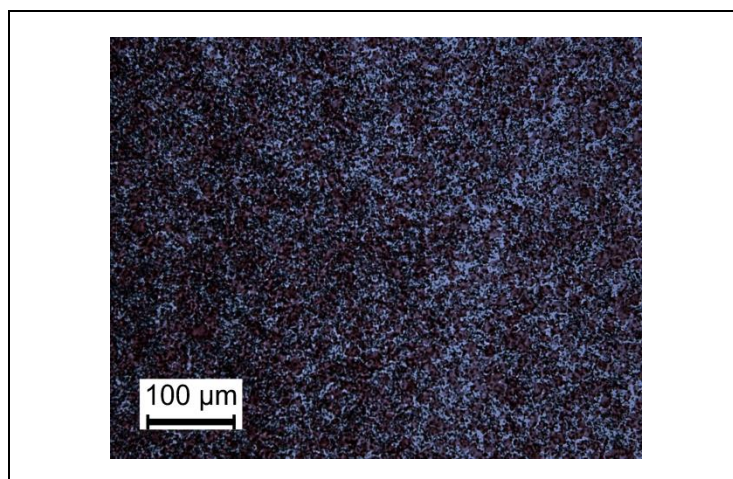


Figura 44. Deposição de P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)

Na Tabela 19 mostram-se os valores de condutividade obtida com as espessuras indicadas, estão os dados experimentais das curvas corrente vs. tensão incluídas no Anexo 1. Na Figura 45 pode observar-se como a condutividade varia com o nível de irradiância da amostra para as diferentes amostras produzidas.

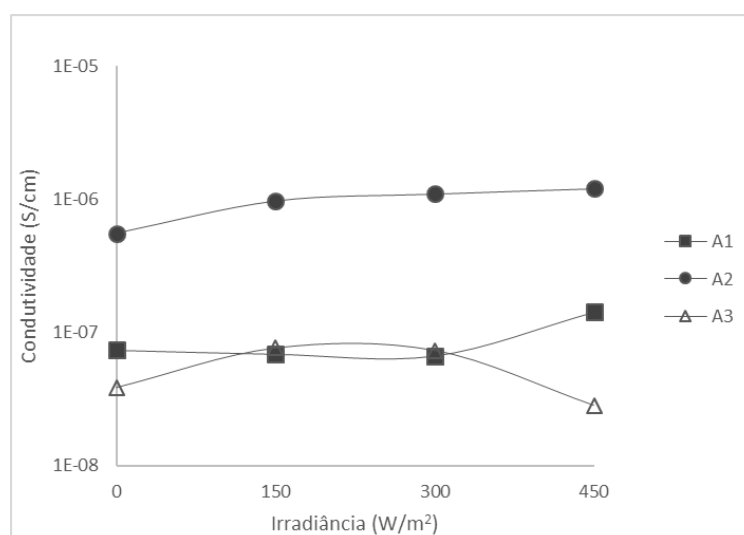


Figura 45. Variação da condutividade a partir da irradiância em escala logarítmica– Amostras com adição de Ácido acético e Clorofórmio (30/70).

Tabela 19. Condutividade das amostras com Adição de Acido acético e Clorofórmio (30/70)

Tratamento após deposição	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1 - sem tratamento	220	$8,8 \times 10^{-8}$
A2 - 10'/100°C - forno	200	$9,5 \times 10^{-7}$
A3 - 10'/Luz IR	190	$5,4 \times 10^{-8}$

Os resultados de condutividade obtidos são melhores que os obtidos para as outras proporções de ácido acético/clorofórmio. Porém, de todos os tratamentos efetuados o da amostra 2 - Aquecimento do Peltier durante a deposição + 10 min a 100 °C no forno – demonstrou os melhores resultados, com um aumento na condutividade no escuro em cerca de duas ordens de grandeza.

4.1.6 RESUMO DA INFLUÊNCIA DOS DIFERENTES SOLVENTES TESTADOS

Em resumo os tratamentos e diferentes condições de deposição dos filmes de P3HT: PCBM influenciam a condutividade das amostras como mostra a Tabela 20.

Tabela 20. Resumo das condutividades da adição de diferentes compostos.

Tratamento após deposição	Condutividade (S/cm)			
Solvente P3HT: PCBM	5 AA/ 95 CF	15 AA/85 CF	30 AA/70 CF	50 AA/50 CF
A1 - sem tratamento	7×10^{-9}	4×10^{-9}	8×10^{-8}	5×10^{-9}
A2 - 10'/100°C-forno	6×10^{-9}	$6,5 \times 10^{-9}$	9×10^{-7}	$3,5 \times 10^{-9}$
A3 - 10'/Luz IR	$3,5 \times 10^{-9}$	6×10^{-9}	5×10^{-8}	$4,1 \times 10^{-9}$

A melhor composição de solvente é de facto a 30% de Acido acético e 70% de Clorofórmio, compondo os 15% adicionados a solução mãe de P3HT: PCBM associada ao tratamento pós deposição que consiste em colocar as amostras 10' a 100°C no forno, o que levaram que as amostras produzidas tivessem um incremento de duas ordens de grandeza na condutividade no escuro. Porém com iluminação a condutividade aumenta, significa que os defeitos das amostras foram de certa forma reduzidos, havendo menor captura de portadores fotogerados.

Além disso, em comparação com referências bibliográficas, o resultado é satisfatório e se aproxima com o estado da arte, considerando que materiais semicondutores apresentam condutividade no intervalo entre 10^{-10} /S.m e 10^4 /S.m.

4.2 CAMADA COLETORA DE BURACOS

Em geral, a performance dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos não depende somente da camada ativa, mas também dos materiais envolvidos nas suas interfaces, principalmente devido ao aumento de resistências dos contatos o que leva a perdas. Ou seja, para isso manteve-se o ânodo mais utilizados nesses dispositivos que é ITO, já que se trata de um bom condutor transparente, e por possuir alto valor de função de trabalho, geralmente próximo ao HOMO dos semicondutores orgânicos (COUTINHO, 2011).

Ao adicionar uma camada coletora de buracos significativas melhoras na performance dos dispositivos são obtidas, devido a molhabilidade desse polímero, ou seja, a sua habilidade de manter contato com a superfície sólida, resultante de interações intermoleculares (KIM, *et al.* 2009). Essa camada, neste trabalho, será constituída pela solução de PEDOT: PSS, contudo para efeitos de

investigação foram adicionados testes com uma solução composta por óxido de Grafeno e Acetona, como substituição ao PEDOT: PSS para a camada coletora de buracos.

4.2.1 GRAFENO

Tendo em conta a ausência da solução de PEDOT: PSS, considerou-se o uso de alternativas para substituir a camada coletora de buracos. O grafeno, a partir da literatura revista, foi o material escolhido para a realização desse teste, devido a sua alta transparência associada a sua alta condutividade elétrica e resistência mecânica, e por já ter sido usada em dispositivos optoeletrônicos, porém, no caso, substituindo o óxido de índio e estanho – ITO (Park *et al.*, 2013).

Vários métodos para produzir filmes de grafeno estão sendo estudados, visto que por ser obtido através da oxidação do grafite, um elemento abundante e de baixo custo, o grafeno é muito mais flexível, o que seria um facilitador em eletrônica orgânica flexível, principalmente o que condiz a células solares fotovoltaicas orgânicas (Koh *et al.*, 2014).

Para a preparação do filme, foi coletado cerca de 0,26 mg de grafeno para ser dissolvido em 1 ml de Acetona e colocado para agitar durante 2 horas. Após esse período foi realizado o processo de sonificação por 20 minutos. Entretanto, a solução composta de óxido de grafeno e acetona não ficou homogênea, devido a falta de dispersão do material no solvente. Isto demonstra a boa resistência existente entre os nanoplateletes de grafeno que estão fortemente ligados.

A deposição da camada através da técnica do Electrospray não foi possível devido ao aspecto da solução, que quando depositada sobre o vidro, mesmo através de outras técnicas de deposição, demonstrava uma aparência conforme Figura 46, em que o óxido de grafeno ainda com aspecto sólido se concentrava nas extremidades do vidro revestido com ITO.



Figura 46. Solução de Grafeno e Acetona depositada sobre vidro com ITO.

Apesar da má uniformidade do filme, a título de investigação, foram realizados testes elétricos sobre essa posição, a fim de caracterizar o material eletricamente, avaliando a sua condutividade sobre o ITO, desprezando sua espessura real e aproximando a espessura de uma camada de PEDOT: PSS,

visto que era impraticável essa medição. Na Figura 47 é possível avaliar o resultado da curva IV, em que é muito semelhante ao obtido para o ITO, pelo que a resistência obtida é a do filme de ITO.

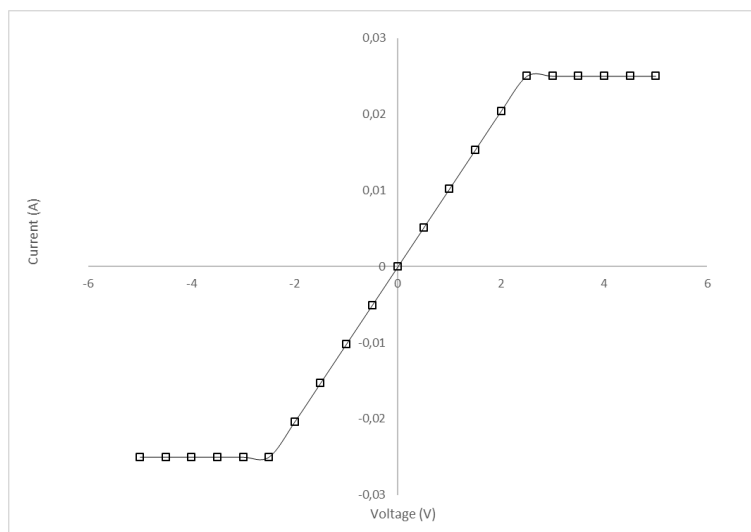


Figura 47. Curva IV – Grafeno

4.2.2 PEDOT: PSS

Para a camada de PEDOT: PSS foram realizados diversos testes a fim de encontrar as condições mais apropriadas e que fornecessem os melhores resultados. Para isto foram modificados os seguintes parâmetros:

- *Flow rate*;
- Distância até o “alvo”;
- Tensão aplicada;
- Tempo de deposição;

As amostras de PEDOT: PSS foram depositadas sobre um substrato de vidro com contatos metálicos, por *Electrospray*. Após as deposições, todas as amostras foram submetidos ao processo de aquecimento no forno, a 120 °C durante 5 minutos. Em seguida, as amostras foram observadas ao microscópio, mediu-se a espessura e a condutividade elétrica.

Levando em consideração os parâmetros a serem avaliados, optou-se por iniciar o estudo da tensão aplicada ao sistema de eletrodeposição e do tempo de deposição realizando quatro amostras diferentes, mantendo as outras condições estáveis conforme Tabela 21.

Tabela 21. Condições dos testes realizados

Amostra	<i>Flow rate</i>	Distância	Tensão aplicada	Tempo de deposição
A1	0,1 ml/h	15 cm	15 KV	5 min

A2	0,1 ml/h	15 cm	15 KV	10 min
A3	0,1 ml/h	15 cm	20 KV	5 min
A4	0,1 ml/h	15 cm	20 KV	10 min

Na Figura 48 é mostram-se fotografias de amostras produzidas com dois tempos diferentes, 5 e 10 min. Na Figura 49 mostram-se imagens de microscopia óptica das mesmas amostras.

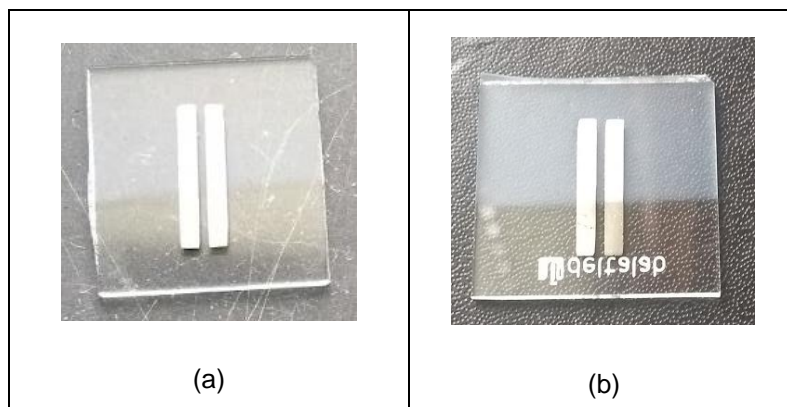


Figura 48. Amostras de PEDOT: PSS, com variação de tempo de deposição; (a) 5 min; (b) 10 min;

A Figura 49, mostra, que com o aumento do tempo de deposição a granulometria do filmes produzidos aumenta, por conseguinte é expectável uma maior espessura do filme de PEDOT.PSS. Na Figura 50 estão representadas as curvas IV donde se obteve o valor da resistência das amostras utilizado no cálculo da condutividade. Os gráfico mostram uma boa linearidade da curva, indicado não existir nenhum efeito de interface metal/PEDOT: PSS no comportamento Óhmico das amostras. Os valores de condutividade obtidos são apresentados na Tabela 22.

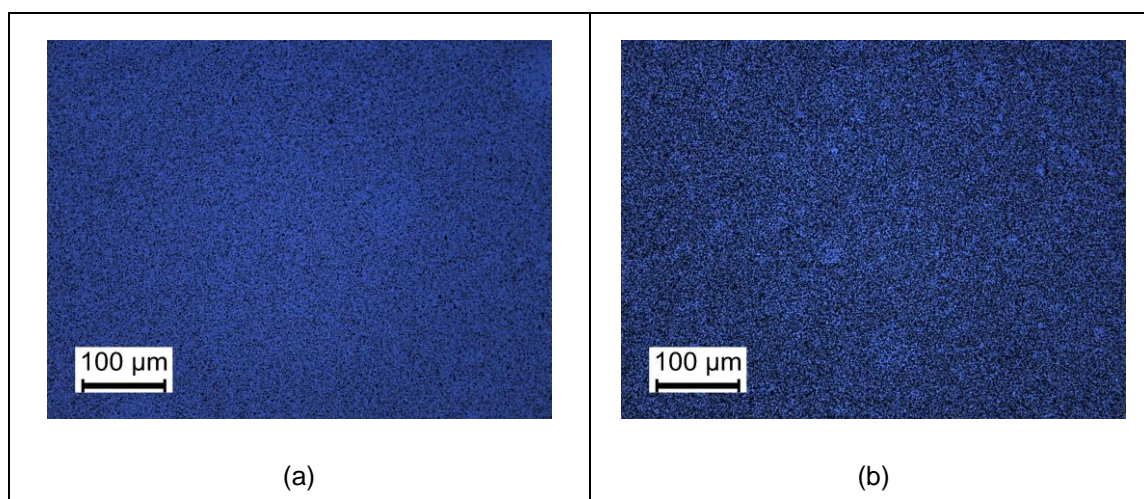


Figura 49. Deposição de PEDOT com variação de tempo de deposição, em microscopia; (a) 5 min; (b) 10 min;

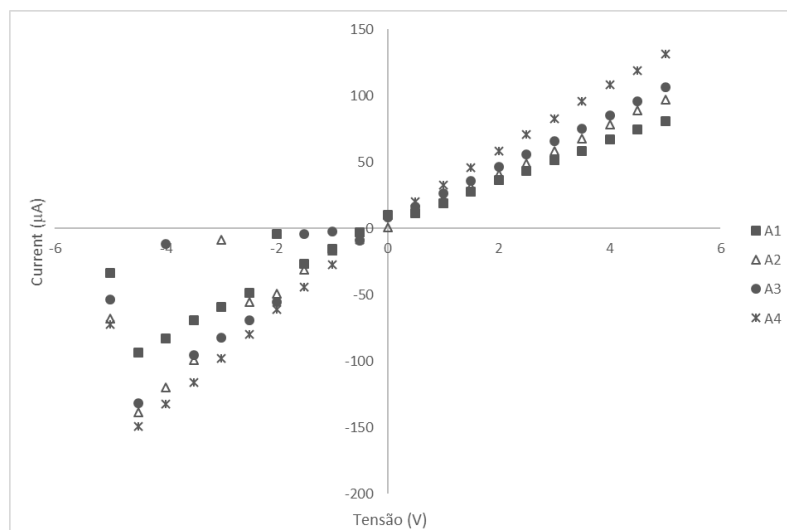


Figura 50. Curva IV – PEDOT: PSS, com variação no tempo de deposição e na tensão aplicada.

Tabela 22. Condutividade das amostras de PEDOT: PSS com variação no tempo de deposição e tensão aplicada

Amostra	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1	145	$9,29 \times 10^{-2}$
A2	140	$1,49 \times 10^{-1}$
A3	120	$1,94 \times 10^{-1}$
A4	160	$1,58 \times 10^{-1}$

Apesar dos resultados de condutividade estarem muito próximos, optou-se por continuar a realização dos testes mantendo a tensão de 20 KV, por os valores de condutividade obtidos serem um pouco melhores comportamento da curva IV, também. Foram produzidas mais quatro amostras com as condições estabelecidas conforme Tabela 23, em que a preocupação era com a variação da distância em função do tempo de deposição conservando valores referentes a tensão aplicada e o *flow rate*.

Tabela 23. Condições dos testes realizados

Amostra	Flow rate	Distância	Tensão aplicada	Tempo de deposição
A1	0,1 ml/h	15 cm	20 KV	5 min
A2	0,1 ml/h	15 cm	20 KV	10 min
B1	0,1 ml/h	12 cm	20 KV	5 min
B2	0,1 ml/h	12 cm	20 KV	10 min

Após a deposição as amostras foram observadas ao microscópico, Figura 51, onde se mostra a influência do tempo de deposição e a distância entre alvo e substrato onde é depositado o filme. As

curvas corrente vs. Tensão estão representadas na Figura 52. Os valores de condutividade e respectivas espessuras estão indicados na Tabela 24.

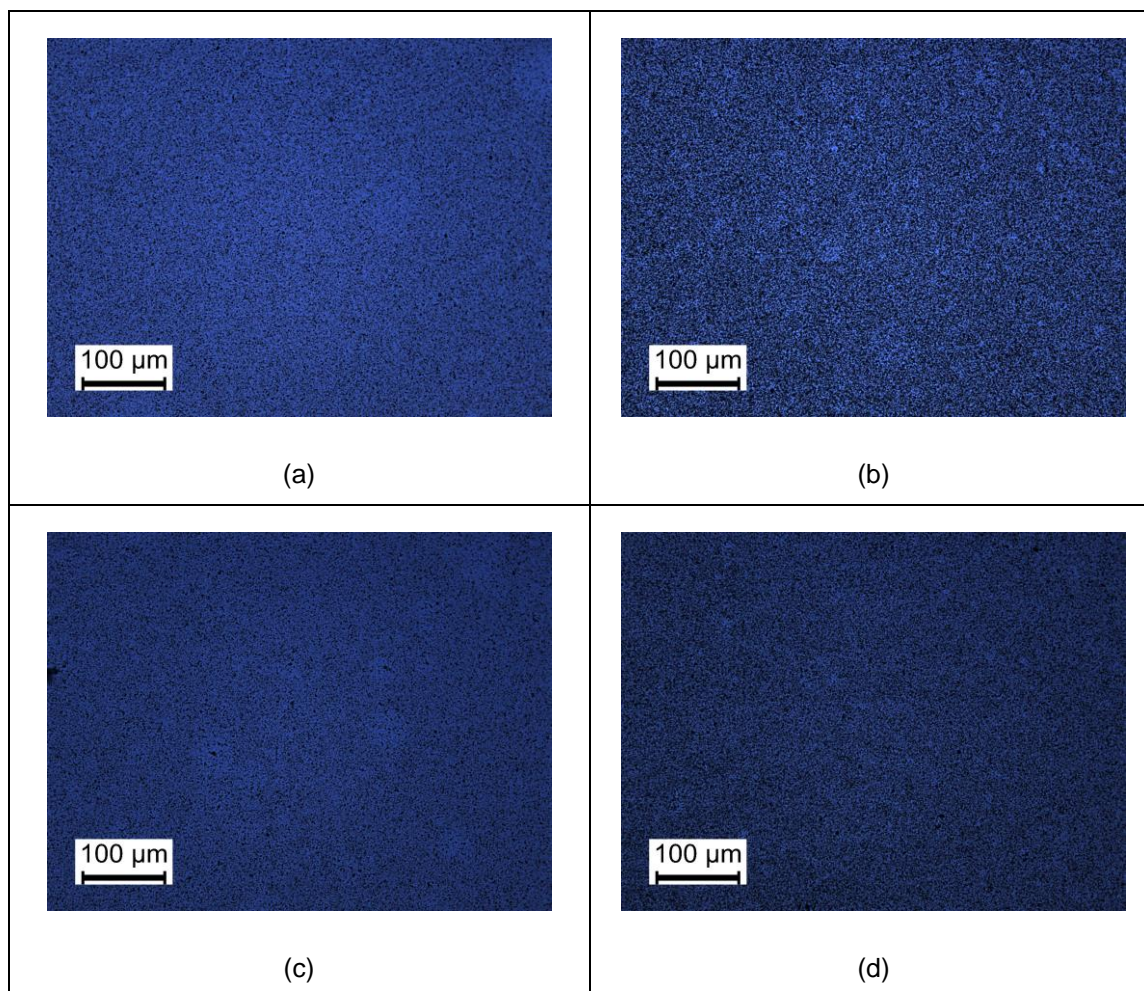


Figura 51. Deposição de PEDOT com variação de tempo de deposição e distância, em microscopia; (a) 5 min, 15 cm; (b) 10 min, 15 cm; (c) 5 min, 12cm; (d) 10 min, 12 cm.

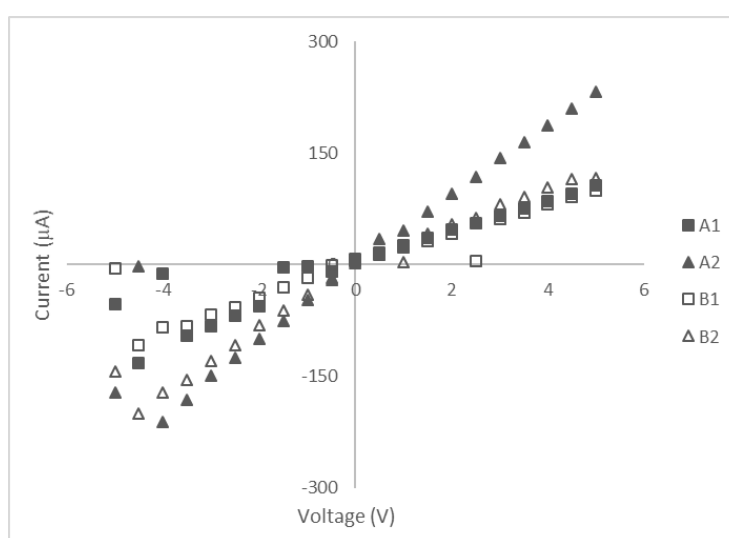


Figura 52. Curva IV – PEDOT: PSS, com variação no tempo de deposição e distância.

Tabela 24. Condutividade das amostras de PEDOT: PSS com variação no tempo de deposição e distância

Amostra	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
A1	160	$1,35 \times 10^{-1}$
A2	250	$1,03 \times 10^{-1}$
B1	200	$3,32 \times 10^{-1}$
B2	270	$7,7 \times 10^{-2}$

Os resultados mostram que a condutividade aumenta com o aumento da distância de 12cm para 15 cm, enquanto que o tempo de deposição melhor parece ser o de 5' em ambos os casos a condutividade é ligeiramente melhores o que pode indicar um aumento dos defeitos, por eliminação do solvente, ou por desuniformidade do filme.

Tendo em vista os resultados, optou-se por continuar com os estudos com a tensão aplicada de 20 KV, a distância de 15 cm e o tempo de deposição de 10 minutos, para avaliar a influencia do fluxo e foram produzidas mais algumas amostras. Contudo há uma gama de fluxo fora da qual não há formação de filme, isso notou-se nas deposições com um fluxo menor do 0,08 ml/h. Então realizou-se uma amostra com fluxo de 0,08 ml/h. As deposições, foram realizadas de acordo com os parâmetros indicados na Tabela 25.

Tabela 25. Condições de deposição do PEDOT: PSS

Solução Filtrada	Sim
Tamanho do filtro	250 μ m
Tensão aplicada	20 KV
Distância	15 cm
Tempo de deposição	10 min
<i>Flow rate</i>	0,08 ml/h
Temperatura do substrato	Sem aquecimento
Temperatura ambiente	24 °C
Humidade	35%

A amostra foi observada no microscópio óptico, cuja imagem se mostra na Figura 53. A curva IV está representada na Figura 54 e a condutividade e espessura obtidas estão indicadas na Tabela 26. O valor de condutividade obtido é bastante satisfatório ao espectável para este tipo de material a partir de outras técnicas, de acordo com a literatura, em que o valor de condutividade do PEDOT: PSS sem nenhum tipo de tratamento é cerca de 10^{-3} (Nardes, 2007).

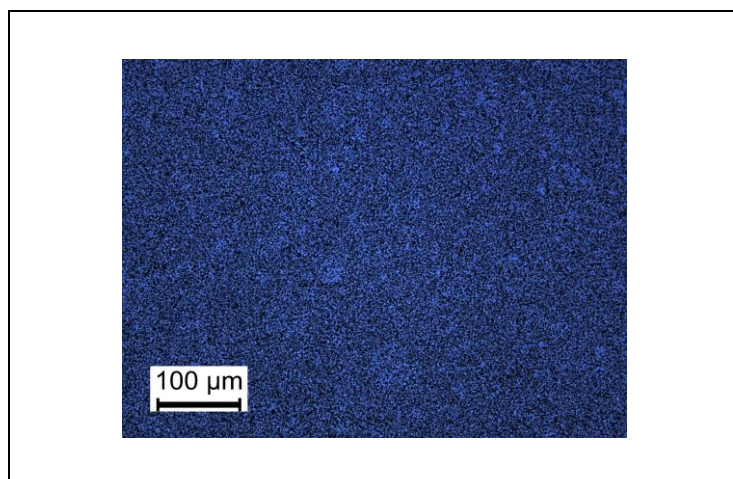


Figura 53. Deposição de PEDOT: PSS

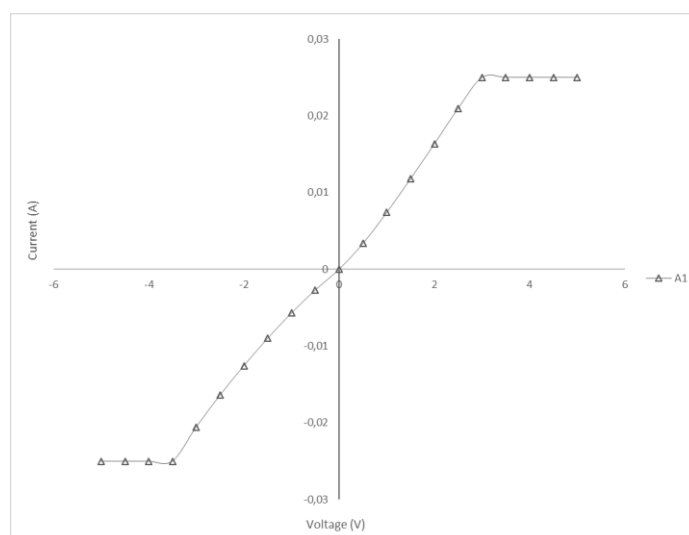


Figura 54. Curva IV – Amostra PEDOT: PSS

Tabela 26. Condutividade da amostra de PEDOT: PSS

	Espessura (nm)	Condutividade (S/cm)
Amostra 1	160	$4,8 \times 10^1$

5. CONCLUSÕES

Na presente dissertação foram estudados o funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica baseada na técnica convencional, utilizada em escala industrial, e através da técnica do *Electrospray*, principal método abordado, com intuito de investigar a realização e aprimorar para as condições laboratoriais existentes.

Para tanto otimizou-se os parâmetros físicos para cada camada da célula a partir da sua necessidade particular em busca de resultados satisfatórios comparados ao estado da arte. Foram depositadas a camada coletora de buracos, PEDOT: PSS, e a camada ativa, P3HT: PCBM, através da técnica, em que os seu principais resultados são concluídos a seguir.

Tendo em vista os resultados das deposições de P3HT:PCBM apresentados, perante todas as análises realizadas, pode-se observar que as curvas extraídas dos dispositivos durante a caracterização, quando exposto a luz e no escuro - curva IV - na maioria dos casos, apresentou um deslocamento entre as curvas na presença de luz, indicando que os dispositivos conseguem absorver a luz incidente e produzir corrente elétrica.

Em termos da influência do solvente ao P3HT:PCBM revela-se que a solução de Clorofórmio e Acido Acético, a proporção com melhores resultados foi de 30% de Acido acético e 70% de Clorofórmio, compondo os 15% adicionados a solução mãe, com o tratamento de aquecimento do Peltier durante a deposição somado 10 minutos a 100 °C no forno, o que melhorou a sua condutividade em duas ordens de grandeza. Entretanto, a esta composição ainda foi inferior aos resultados obtidos a partir da adição apenas de 15% de Clorofórmio com o mesmo tratamento térmico posterior. Assim, conclui-se que deposição de P3HT: PCBM, por *Electrospray* deve ser realizada com clorofórmio e submetido a um tratamento pós deposição o que contribui para melhores resultados da condutividade elétrica da camada.

Em relação a camada de PEDOT: PSS, pode-se perceber que é possível realizar a deposição desta camada através da técnica do *Electrospray*. Desconhecendo à partida para a realização dos testes, através de diversos estudos e exploração do equipamento conseguiu atingir valores de condutividade elétrica superiores em dois e três ordens de grandeza, visto a condutividade elétrica do PEDOT: PSS sem nenhum tipo de tratamento.

Em resumo, conclui-se que é possível realizar a deposição das duas principais camadas de uma célula fotovoltaica orgânica através da técnica do *Electrospray* com configuração vertical.

6. TRABALHOS FUTUROS

A considerar pelo atual trabalho construído, no qual cada camada da célula fotovoltaica orgânica foi otimizada separadamente, sugere-se a constituição, por completo, da célula para que ela possa de fato exercer sua função de transformação da energia solar em energia elétrica.

Ainda, salienta-se que apesar dos parâmetros utilizados para a camada ativa e para a camada transportadora de buracos, ao depositá-los um sobre o outro será necessárias modificações dos mesmos parâmetros em que eles possam ser otimizados para funcionarem em conjunto.

Em vista disso, novos testes devem ser realizados em busca de uma curva de tensão e corrente característica de uma célula fotovoltaica na qual seja possível analisar dados e realizar cálculos obtendo os valores de corrente de curto circuito, corrente máximo, tensão de circuito aberto, tensão máxima, fator de forma, potência, e principalmente, eficiência.

A degradação do módulo fotovoltaico é um fator de extrema importância para avaliar o tempo de vida do dispositivo e ser possível, desta forma, analisar a rentabilidade do projeto. Sendo assim, após a construção da célula, acompanhar o tempo de vida e estabilidade através de medidas temporais adequadas e padronizadas torna-se relevante.

7. BIBLIOGRAFIA

Ali, M., Abbas, M., Shah, S. K., Tuerhong, R., Generosi, A., Paci, B., & Gunnella, R. ***Realization of solution processed multi-layer bulk heterojunction organic solar cells by electro-spray deposition.*** *Organic Electronics*, 13 (10), 2130-2137. 2012.

APREN. Associação de Energias Renováveis. Disponível para acesso em: <https://www.apren.pt>. Acesso em: 15-07-2019.

Baptista, T. D. ***“A Liberalização do Mercado Energético em Portugal –Verdadeira Concorrência?”*** Faculdade de Direito da Universidade do Porto. Porto. Portugal. 2014.

Besbes, S. et al. ***Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs.*** *Materials Science and Engineering: C*, v. 26, n. 2-3, p. 505-510, 2006.

Braga, Renata Pereira. ***Energia Solar Fotovoltaica: fundamentos e aplicações.*** 2008.

Cabral, Raíssa Tavares. ***Avaliação qualitativa dos parâmetros característicos de um módulo Fotovoltaico Orgânico (OPV) comercial.*** 2016.

Carneiro, Joaquim AO. ***Semicondutores: modelo matemático da célula fotovoltaica.*** 2010.

Cavaco, A., Silva, H., Canhoto, P., Neves, S., Neto, J., & Pereira, M. (2016). ***Radiação Solar Global Em Portugal e a Sua Variabilidade, Mensal e Anual.*** IPES-Instituto Português de Energia Solar.

Chen, L-M., Z. Hong, G. Li, E Y. Yang. ***“Recent progress in polymer solar cells: manipulation of polymer:fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells.”*** *Advanced Materials*, v. 21, p.1434 – 1449. 2009.

Chittick, R. C., J. H. Alexander, E H. F.. Sterling. ***“The Preparation and Properties of Amorphous Silicon.”*** *J.Electrochemical Soc.*, v. 116, p. 77-81, 1969.

CSEM Brasil. Disponível para acesso em: <http://www.csembrasil.com.br>. Acesso em: 04-03-2019.

Coutinho, Douglas José. ***Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume.*** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2011.

DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Jornal Oficial da União Europeia, L140/17 – L140/62. 2009.

Grätzel, M. ***“Photoelectrochemical cells”.*** *Nature*. 414, 338. 2001.

Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L; Pettersson, H. ***“Dye-Sensitized Solar Cells”.*** *Chemical Reviews*, 110, 6595. 2010.

Kim, Youngkyoo et al. **Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT: PSS layer on the performance of polymer solar cells.** *Organic Electronics*, v. 10, n. 1, p. 205-209, 2009.

Koh, W. S.; Gan, C. H.; Phua, W. K.; Akimov, Y. A.; Bai, P. **The Potential of Graphene as an ITO Replacement in Organic Solar Cells: An Optical Perspective.** *IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics*, v. 20, n. 1. 2014.

Louwet, F., Groenendaal, L., DHaen, J., Manca, J., Leenders, L., Van Luppen, J., & Verdonck, E. **PEDOT/PSS: synthesis, characterization, properties and applications.** 2003.

Marques, Francisco. **"Minicurso de Fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos"**. 2014.

Matsumoto, Agatha, et al. **"Desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas e flexíveis."** 2013.

Nardes, A. M. **Condutividade de películas finas de PEDOT: PSS**(*Doctoral dissertation*, Universidade de São Paulo). 2007.

National Renewable Energy Laboratory (NREL). Disponível para acesso em: <https://www.nrel.gov/>. Acesso em: 04-03-2019.

Nodari, Fernanda Maria. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas.** 2005.

Ostroverkhova, O. (Ed.). (2013). **Handbook of organic materials for optical and (opto) electronic devices: properties and applications.** Elsevier.

Park, H.; Chang, S.; Smith, M.; Gradecak, S.; Kong, J. **Interface engineering of graphene for universal applications as both anode and cathode in organic photovoltaics.** *Scientific Reports*, 3:158. 2013.

Sampaio, Marcos Felipe Bom. **Montagem da técnica Photo-CELIV para obtenção de parâmetros de condução em filmes finos de polímeros eletrônicos.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Service, R. F. **"Is It Time to Shoot for the Sun?"** *Science*, 309, 548. 2005.

Shayani, Rafael Amaral, MAG de OLIVEIRA, IM de T. Camargo. **"Comparação do custo entre energia solar fotovoltaica e fontes convencionais."** Congresso Brasileiro de Planejamento Energético (V CBPE). Brasília.Brasil. 2006.

Shockley, William; Queisser, Hans J. **Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells.** *Journal of applied physics*, 1961, vol. 32, no 3, p. 510-519.

Spanggaard, H., & Krebs, F. C. **A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83(2-3), 125-146. 2004.

Sunew, *Greenest Energy Everywhere*. Disponível para acesso em: <http://www.sunew.com.br>. Acesso em: 04-03-2019.

Yamamoto, N.A.D.; "**Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**". Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. Curitiba, 2014.

Zhao, X. Y., Wang, X., Lim, S. L., Qi, D., Wang, R., Gao, Z., & Deng, W. ***Enhancement of the performance of organic solar cells by electrospray deposition with optimal solvent system***. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121, 119-125. 2014.

ANEXO 1

CURVA IV – AMOSTRAS DE P3HT:PCBM

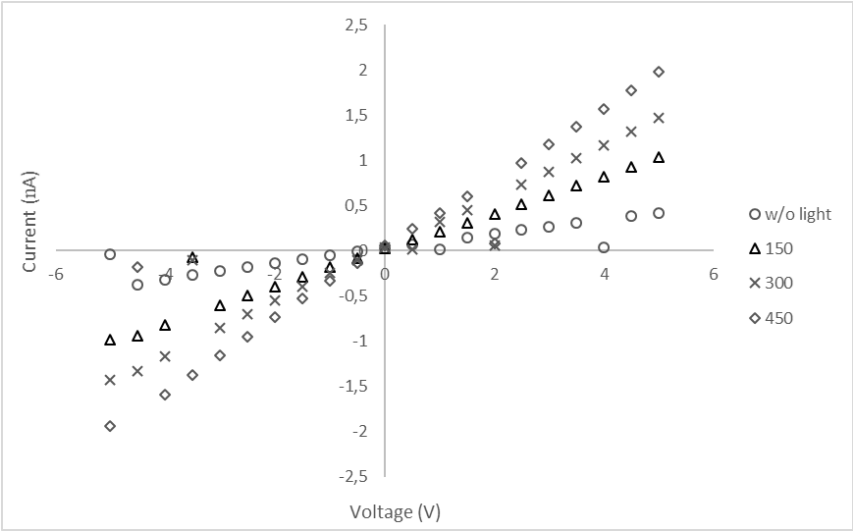


Figura 55. Amostra 1 – P3HT:PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.

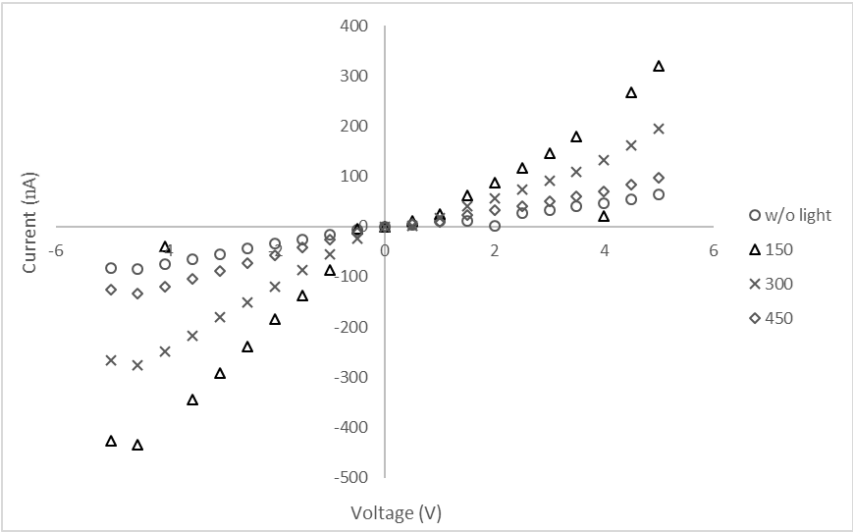


Figura 56. Amostra 2 – P3HT:PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.

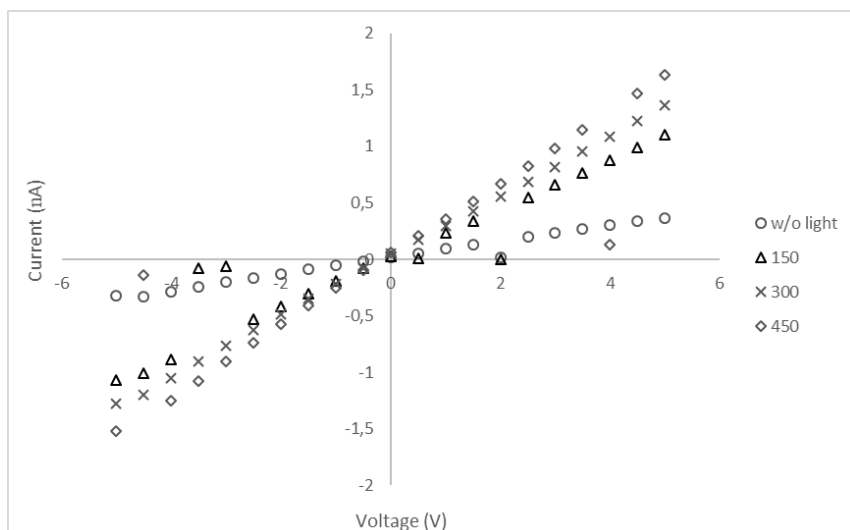


Figura 57. Amostra 3 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.

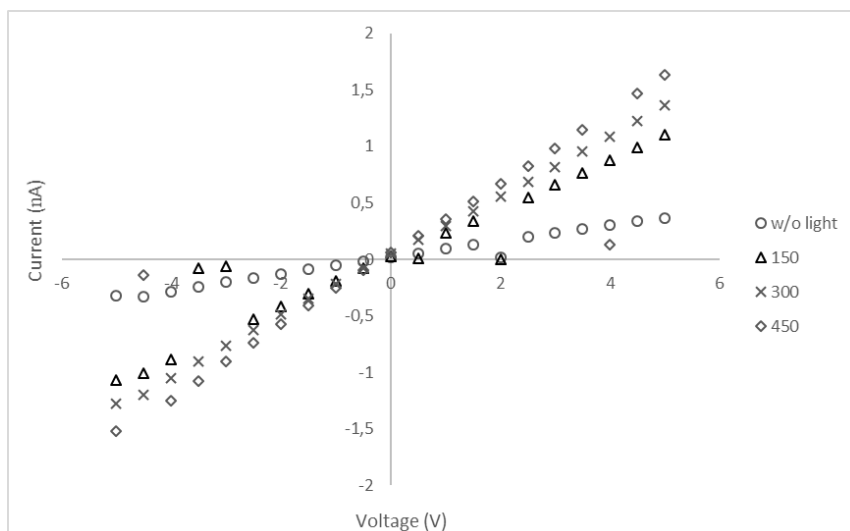


Figura 58. Amostra 4 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Clorofórmio.

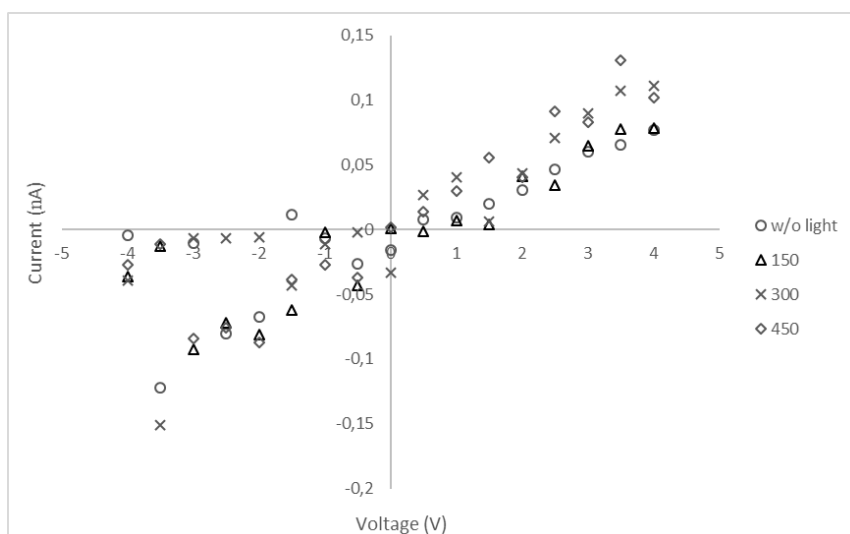


Figura 59. Amostra 1 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.

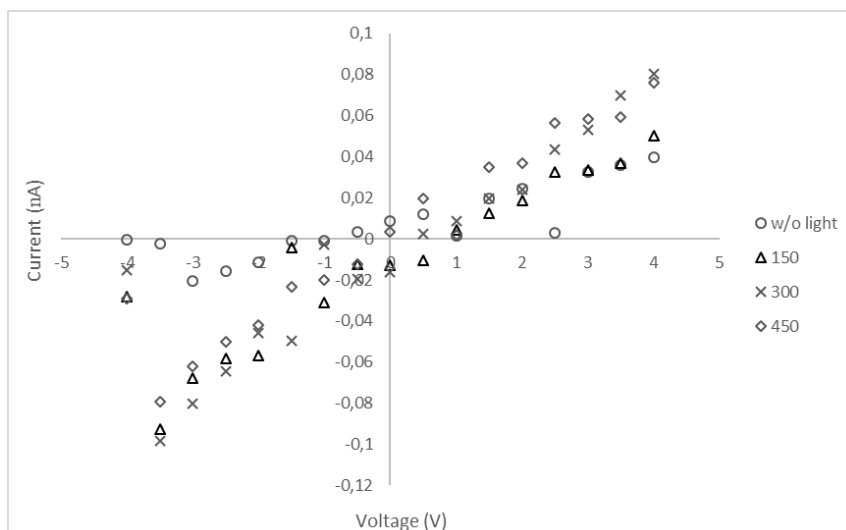


Figura 60. Amostra 2 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.

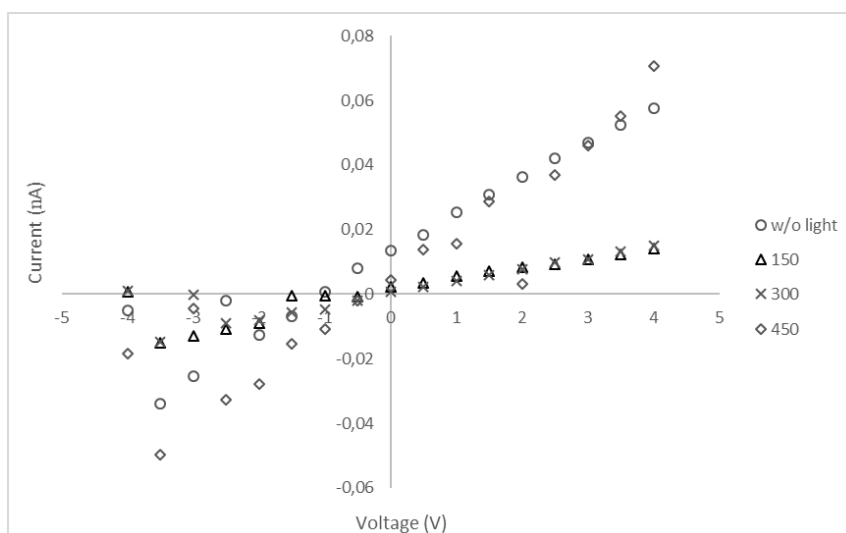


Figura 61. Amostra 3 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.

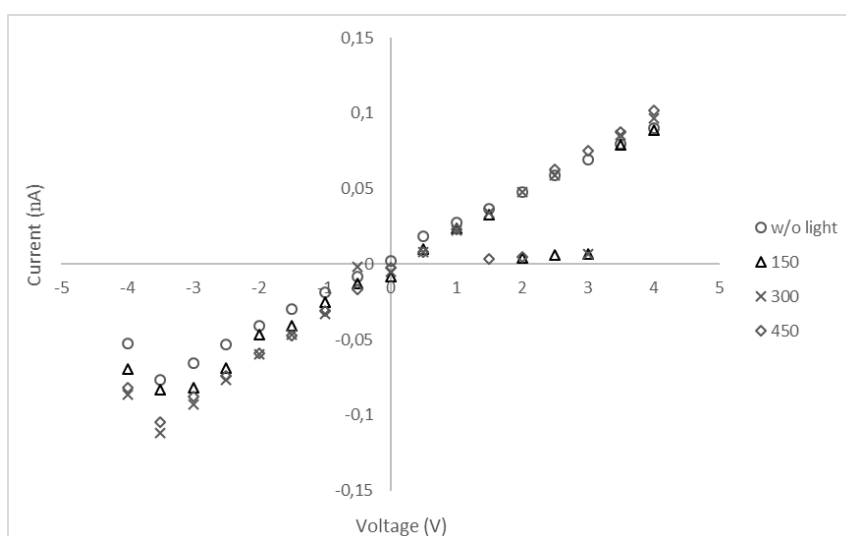


Figura 62. Amostra 4 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acetonitrilo.

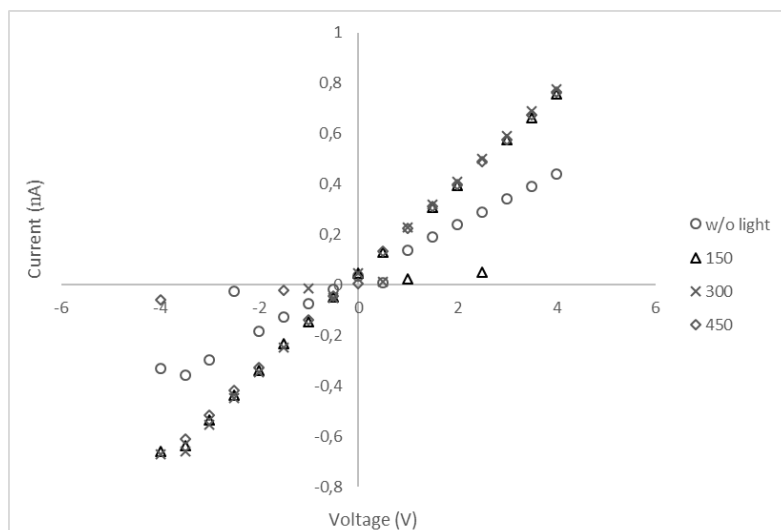


Figura 63. Amostra 1 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.

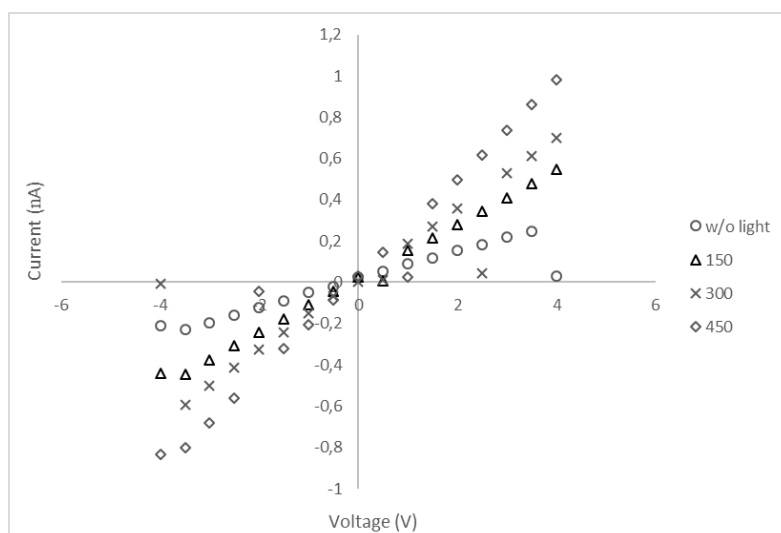


Figura 64. Amostra 2 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.

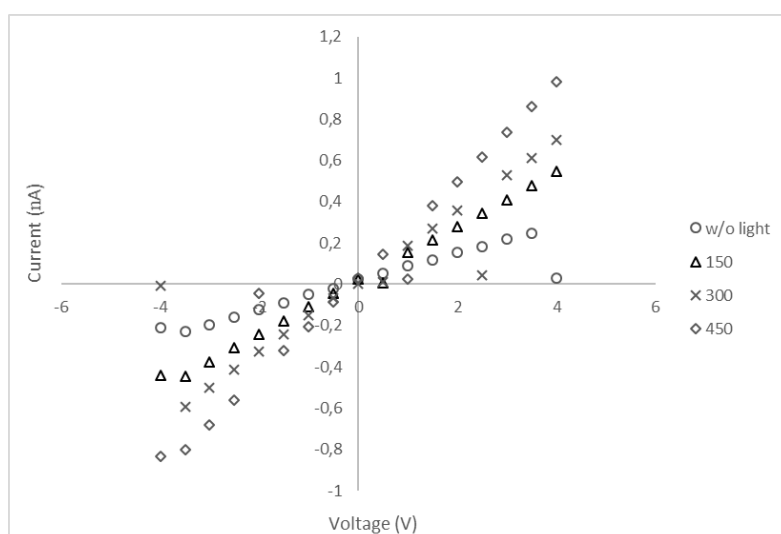


Figura 65. Amostra 3 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Acido Acético.

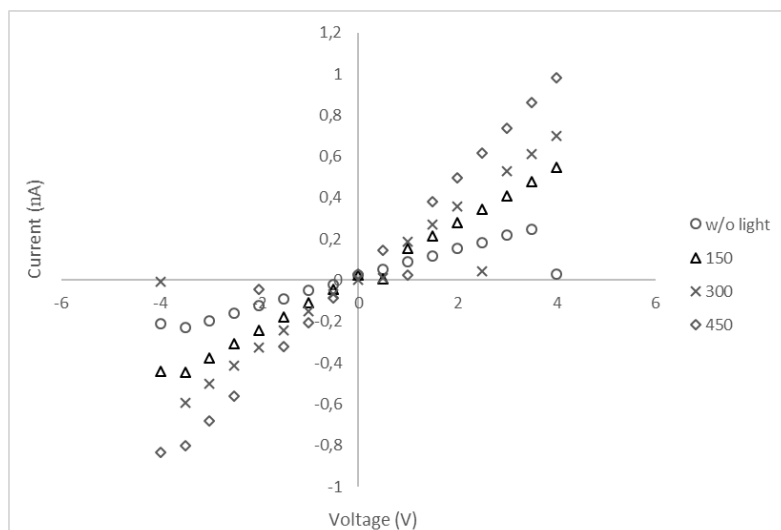


Figura 66. Amostra 4 – P3HT: PCBM com adição de 15% de Ácido Acético.

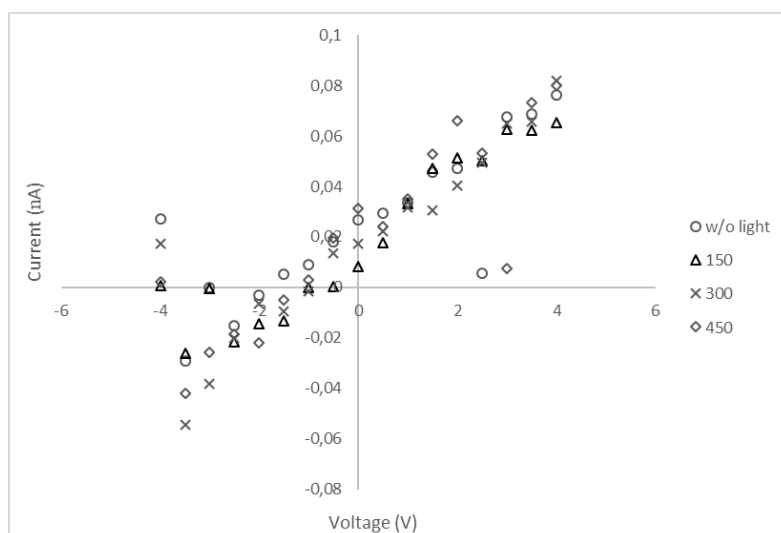


Figura 67. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio

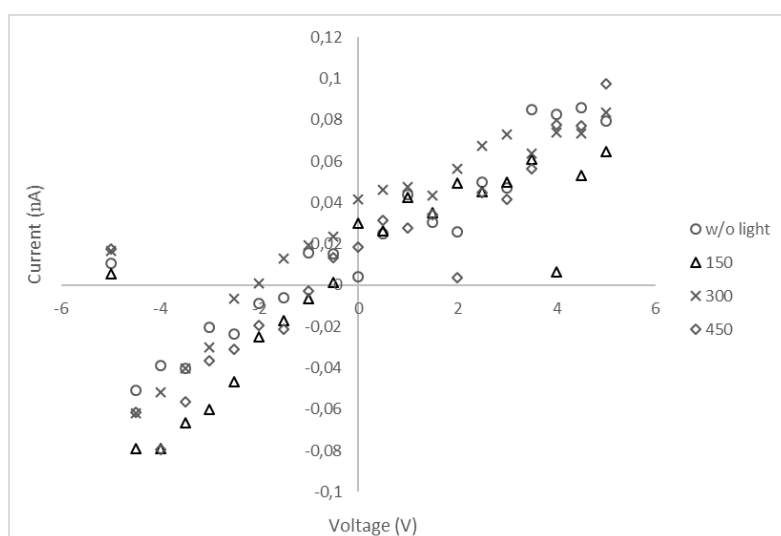


Figura 68. Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio

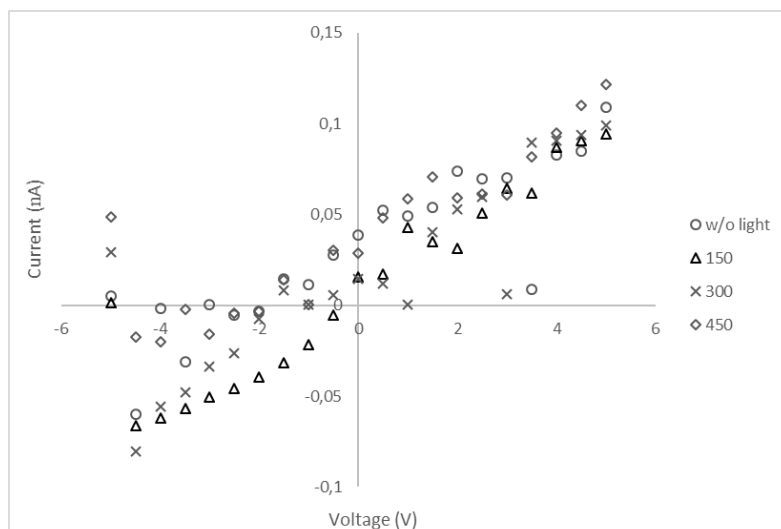


Figura 69. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Ácido Acético e Clorofórmio

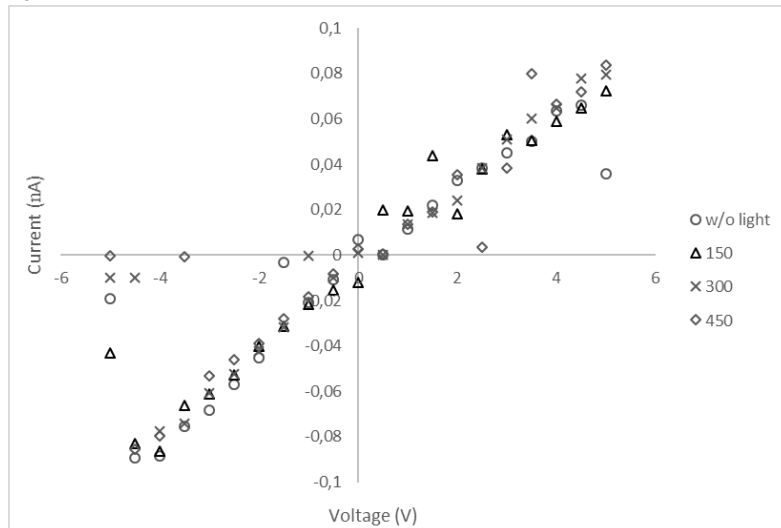


Figura 70. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)

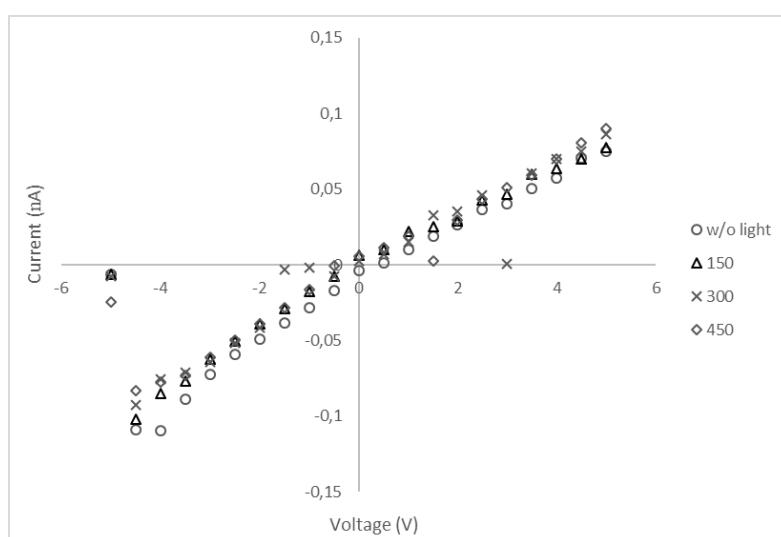


Figura 71 Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)

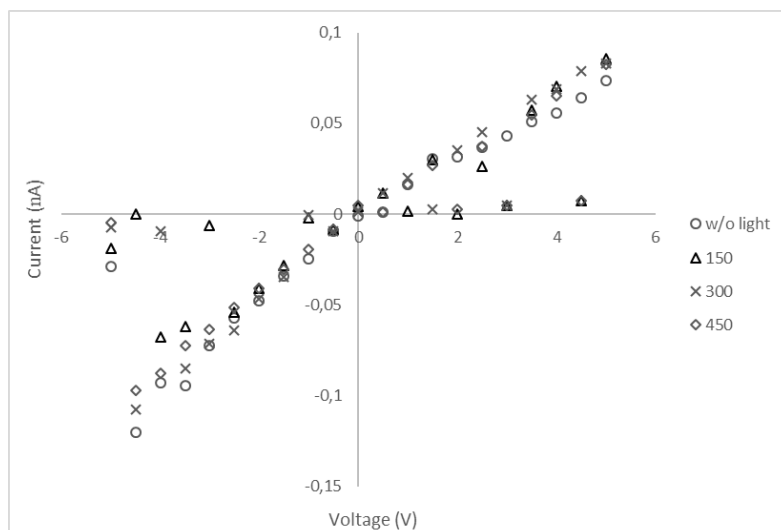


Figura 72. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (5/95)

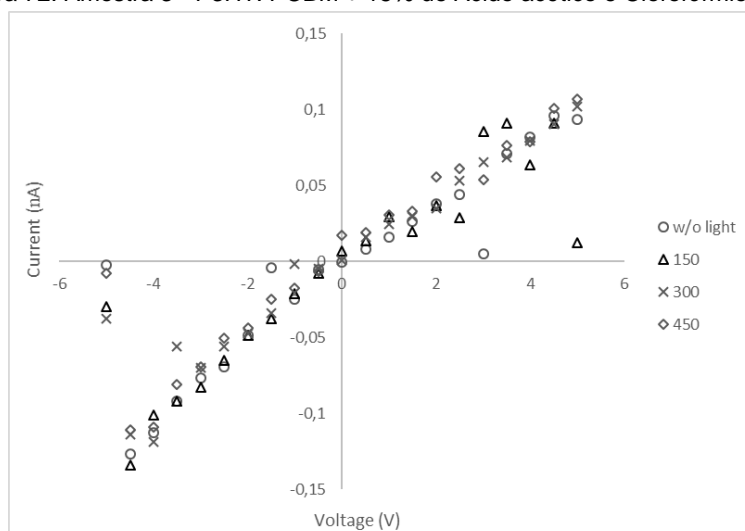


Figura 73. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)

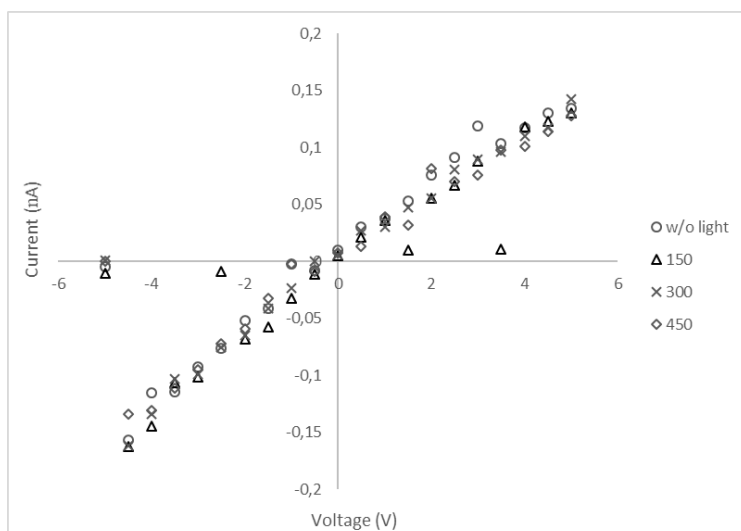


Figura 74. Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)

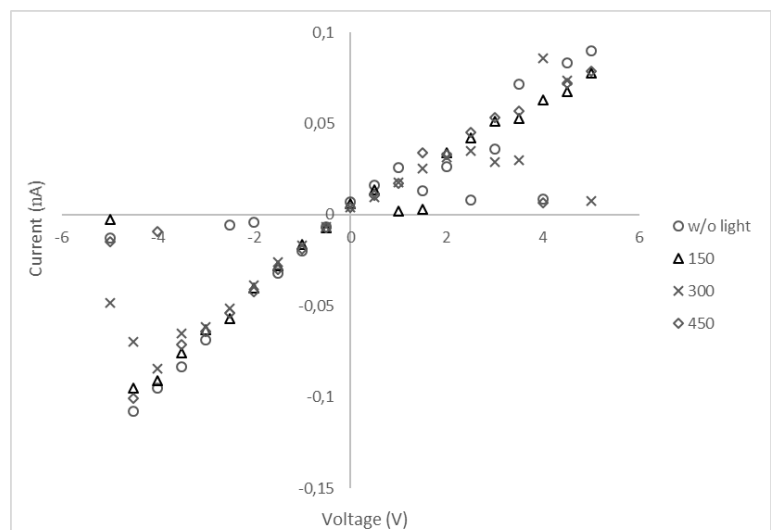


Figura 75. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (15/85)

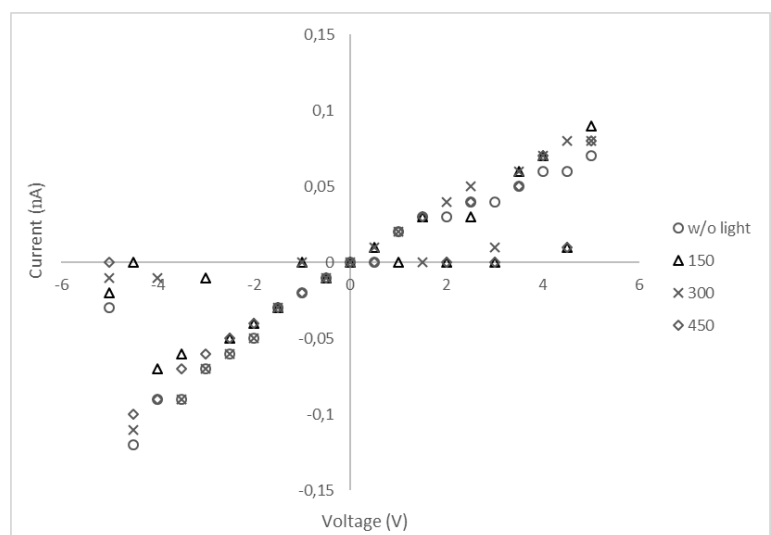


Figura 76. Amostra 1 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)

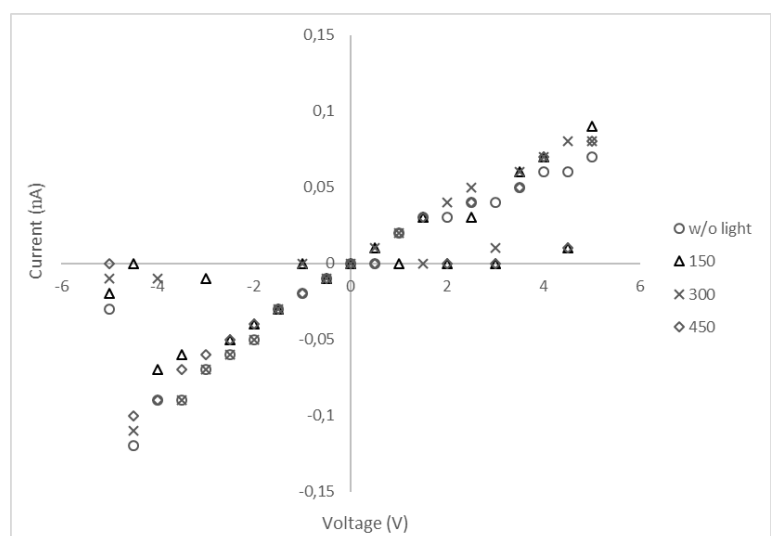


Figura 77. Amostra 2 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)

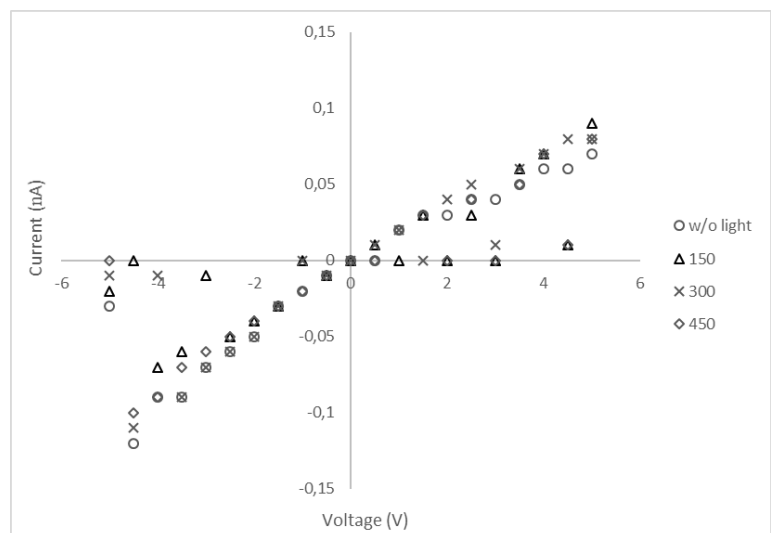


Figura 78. Amostra 3 - P3HT: PCBM + 15% de Acido acético e Clorofórmio (30/70)